SÉRIE A, N° 5404
N° D'ORDRE : 4557

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LOPEZ-CAMPILLO Antonio

1re THESE. — "Sur la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes de platine".

2e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 juin 1965 **devant la Commission d'examen.**

MM..... MORAND *Président.*

AMIEL
Mme MORAND } *Examinateurs.*

SÉRIE A, N° 5404
N° D'ORDRE : 4557

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LOPEZ-CAMPILLO Antonio

1re THESE. — "Sur la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes de platine".

2e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 juin 1965 **devant la Commission d'examen.**

MM..... MORAND *Président.*

AMIEL
Mme MORAND } *Examinateurs.*

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Professeurs (Janvier 1965)

Doyen ..... M. ZAMANSKY

BRELOT	T	Analyse supérieure
PRENANT	T	Anatomie et histologie Comparée
GRASSE	T	Evolution des êtres Organisés
PREVOST	T	Chimie Organique
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie Végétale ORSAY
AUGER	T	Physique Quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie Générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique ENS
CARTAN	T	Mathématiques ENS
LAFFITTE	T	Chimie Générale
N...	T	Géométrie Supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale SPON
CHRETIEN	T	Chimie Minérale
BOCQUET	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique ENS
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie SPON et sédimentologie ORSAY
GAUTHERET	T	Biologie Végétale PCB
LUCAS R.	T	Recherches Physiques
THOMAS A.	T	Biologie Cellulaire
ARNULF	T	Optique Appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique PCB
FORTIER	T	Mécanique Expérimentale des Fluides
DRACH	T	Zoologie
QUENEY	T	Météorologie et Dynamique Atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale SPON
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres
QUELET	T	Chimie Organique
CAGNIARD	T	Géophysique Appliquée
LENNUIER	T	Physique MGP
RIZET	T	Génétique ORSAY
ROUTHIER	T	Géologie Appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique
DIXMIER	T	Mathématiques MPC
SOUCHAY	T	Chimie Générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique Générale
BRUSSET	T	Chimie Systématique
CHAMPETIER	T	Chimie Macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Géologie
TRILLAT	T	Microscopie et Diffraction Electronique
WIEMANN	T	Chimie Organique et Structurale
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste ORSAY
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques
AMIEL	T	Chimie Générale
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie
J.P. MATHIEU	T	Physique Optique
COUTEAUX	T	Cytologie
MAY	T	Zoologie
CHOQUET	T	Théorie des Fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides ORSAY
JOST	T	Physiologie Comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique Mathématiques
SCHWARTZ	T	Calcul Différentiel et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation (technique Aéronautique)
NORMAND	T	Synthèse Organique
BENARD	T	Chimie Minérale
BUVAT	T	Botanique ENS
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie Végétale Appliquée
KIRRMANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
LELONG	T	Application de l'Analyse à la Géométrie
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale ORSAY
GRIVET	T	Radioélectricité ORSAY
PONCIN	T	Mécanique Générale
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comparée
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique
FRANCON	T	Physique SPCN
GLANGEAUD	T	Géographie - Physique et Géologie Dynamique
DODEMENT	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Technique Mathématiques de la physique
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Géologie Générale
ZAMANSKY	T	Mathématiques Générales

M. LEVY	T	Physique Théorique des hautes énergies ORSAY
Mme CHAIX	T	Chimie Biologique
Mme HUREL-PY	T	Biologie Végétale PCB
PANNETIER	T	Chimie Générale
BRUN	T	Mécanique des Fluides I
LEDERER	T	Chimie Biologique ORSAY
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégat.)
Mme LELONG	T	Mathématiques II ENS
BELLAIR	T	Géologie SPCN
COTTE	T	Physique Electricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie Organique
LAMOTTE	T	Zoologie ENS
MICHEL A.	T	Chimie Minérale ORSAY
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité ORSAY
GAUTHIER	T	Mécanique Appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique Atomique
BUSER	T	Physiologie Comparée
CAMUS	T	Physiologie Végétale
CASTAING	T	Physique II Thermo ORSAY
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie
MOYSE	T	Physiologie Végétale ORSAY
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Evolution des êtres Organisés
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie Quantique
TEILLAC	T	Physique Nucléaire et Radioactivité ORSAY
TONNELAT	T	Biologie Physico-Chimique ORSAY
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie PCB
DODE	T	Chimie ORSAY
FREYMANN	T	Recherches Physiques
GUINOCHET	T	Biologie Végétale SPCN ORSAY
LUCAS	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Physique des Particules fondamentales ORSAY
BRICARD	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère
Mme ALBE FESSARD	T	Psychophysiologie
FRIEDEL	T	Physique des Solides ORSAY
M. JULIA	T	Etudes des Moléculaires complexes
LENDER	T	Biologie Animale SPCN ORSAY
MAGAT	T	Physico-Chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du Métabolisme
BENOIT	T	Physico animale ORSAY
DE POSSEL	T	Analyse Numérique
CHARLOT	T	Chimie Analytique
LEMEE	T	Ecologie Végétale ORSAY
GUERIN	T	Chimie MPC ORSAY
CHATELET	T	Chimie PCB
JEAN	T	Physique Nucléaire ORSAY
MATTLER	T	Physique SPCN
BERGERARD	T	Zoologie ORSAY
BERTEIN	T	Electronique ORSAY
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Mécanique Physique
ELLEMBERGER	T	Géologie des Grandes Régions du Globe ORSAY
FRANC	T	Biologie animale PCB
SCHMELL		Botanique Tropicale
STOLKOWSKI	T	Physiologie Végétale
ACHER	T	Chimie Biologique
BAUDOIN	T	Biologie Animale PCB
BEAUMONT		Biologie Animale SPCN
BLAMONT		Géophysique Ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP

DURAND DELGA	T	Géologie
FREON	T	Chimie Organique ORSAY
ROLLET	T	Chimie Minérale
Mlle JOSIEN	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY	T	Géométrie Algébrique et Théorie des Groupes
ARNOULT	T	Electronique ORSAY
CHAPELLE	T	Physique I ORSAY
DELANGE	T	Mathématiques Générales ORSAY
GERMAIN	T	Mécanique Théorique des Fluides
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux Nucléaires ORSAY
BROCHARD	T	Physique PCB ORSAY
CABANNES	T	Mécanique Générale
LESIEUR	T	Mathématiques I ORSAY
MAZET	T	Mécanique Générale ORSAY
CAIRE		Géographie Physique et Géologie Dynamique
COMOLET		Mécanique des Fluides
CORABOEUF	T	Physiologie Animale ORSAY
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II ORSAY
HOUILLON		Biologie Animale PCB
JULLIEN J.		Chimie SPCN ORSAY
MALGRANGE	T	Technique Mathématiques de la Phys. ORSAY
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie Végétale PCB
GUILBERT		Physique (CUS Orléans)
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie Générale
LIONS	T	Analyse Numérique
HELLER	T	Physiologie Végétale
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique Electricité
DAUDEL	T	Mécanique Ondulatoire Appliquée à la chimie Théorique et à la Physique Nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie Végétale SPCN
Mme CHOQUET-BRUHAT		Mécanique Analytique et Mécanique Céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique Physique et Expérimentale
NERON	T	Mathématiques MPC ORSAY
Mme PECKERWIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKY		Physique MPC
LE CORRE	T	Electricité
DELCROIX	T	Physique Théorique ORSAY
GOURDIN		Physique Théorique des Hautes énergies ORSAY

OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II ORSAY
BLANC-LAPIERRET		Physique ENS ORSAY
CHEVAUGEON	T	Botanique ORSAY
KAHANE	T	Mathématiques ORSAY
SAMUEL	T	Mathématiques ENS Féminines
KOURGANOFF	T	Astronomie ORSAY
THIRY	T	Mécanique Céleste
ABELES		Physique SPCN
AMAT	T	Physique PCB
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique Nucléaire et Radioactivité ORSAY
BOUGIS		Biologie Marine Villefranche/Mer
BRUHAT	T	Mathématiques MPC
BRUNN	T	Géologie Historique ORSAY
CHABBAL	T	Physique MGP ORSAY
DEHEUVELS	T	Mathématiques Propéd. ORSAY
D'ESPAGNAT	T	Physique Théorique ORSAY
DAVID	T	Chimie (Agrégation ORSAY)
BROUSSE	T	Mécanique Théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique Expérimentale
LAZARD		Mathématiques MPC
MOREL Pierre		Physique MPC
MAITTE	T	Chimie PCB
MEYER		Physique Propédeutique
NICOLAS		Géologie Appliquée
PANIGEL		Biologie Générale
RAVIER		Pétrographie
ROSEAU	T	Mécanique Théorique des Fluides
ROUBINE		Electronique
SILBER	T	Chimie PCB
UEBERSFELD	T	Electronique
YVON	T	Théories Physiques
HERVE	T	Mathématiques
JANCOVICI		Physique Atomique ORSAY
FALK-VAIRANT		Physique Nucléaire ORSAY
FETIZON		Chimie Propédeutique ORSAY
CERF		Mathématiques ORSAY
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE		Chimie MPC
LEHMANN	T	Physique Expérimentale des hautes énergies
NATAF	T	Physique Nucléaire et radioactivité ORSAY
ECHALIER		Biologie Animale PCB
BARRAUD		Physiologie Cellulaire
LIORET		Physiologie Végétale ORSAY
DARS		Géologie Structurale et Géologie Appliquée
CAMEFORT	T	Botanique (Agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique Industrielle
BLAQUIERE		Electronique ORSAY
ARNOUS	T	Physique Théorique
CADIOT		Chimie Organique ENSCP
RIGAUDY		Chimie SPCN
COLLONGUES		Chimie CPEM
TALBOT		Génie Chimique
TATIBOUET		Chimie (CSU Orléans)
MALLIAVIN	T	Mathématiques Propéd. ORSAY
GAUDEMAR		Chimie Propédeutique
PEREZ Y JORBA		Physique Expérimentale des Htes énergies ORSAY
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G.		BV CPEM
FAVARD P.		BA CPEM
VILKAS		Chimie CPEM
Mlle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique MPC
TAVERNIER		Physique CPEM
Mme ROIZEN		Physique CPEM
DURAND M.		BA SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		BA CPEM
BROUSSE		Géologie ORSAY
CAGNIAC		Physique Agrégation ORSAY
LEBERRE		Zoologie ORSAY
SCHEFFER		Microbiologie ORSAY
de GENNES		Physique des Solides ORSAY
RIOU		Physique Nucléaire Expérimentale ORSAY
CLAUSER		Chimie Biologique ORSAY
CHEVALIER		Physiologie Animale ORSAY

Le Secrétaire Général

R. POULLAIN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534910_0002

À la mémoire de E. DARMOIS.

Monsieur le Professeur E. DARMOIS est à l'origine de ce travail; sa disparition ne m'a malheureusement pas permis de bénéficier longtemps de ses conseils. Je tiens à rendre à sa mémoire un hommage sincère.

Monsieur le Professeur M. MORAND a bien voulu me permettre de continuer à travailler au Laboratoire de Physique-Enseignement. Je le remercie et lui exprime ma reconnaissance pour les encouragements bienveillants qu'il m'a prodigués après la disparition du professeur E. Darmois.

Je remercie Monsieur le Professeur AMIEL d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury.

Monsieur le Doyen WEIL a parrainé mon travail. Je lui suis reconnaissant de l'intérêt qu'il m'a toujours porté.

Je prie Madame G. MORAND de trouver ici le témoignage de ma gratitude. Sa constante sollicitude et les moyens qu'elle a mis à ma disposition m'ont permis de développer mon travail de recherche jusqu'à la rédaction de ce mémoire.

INTRODUCTION

La pénétration de l'hydrogène dans les cathodes métalliques que l'on appelle aussi occlusion cathodique, est un phénomène connu depuis un siècle (CROVA, 1864). Il présente une grande importance technique et scientifique si l'on considère que la décharge simultanée de l'hydrogène avec d'autres ions sur la cathode altère les propriétés mécanique des dépôts. D'autre part, on sait le rôle joué par la surtension d'hydrogène dans la cinétique électrochimique.

La pénétration de l'hydrogène par voie électrolytique dans les métaux a fait l'objet d'études systématiques dans le cas du fer, du nickel et surtout du palladium. L'analyse des publications concernant l'occlusion cathodique de l'hydrogène dans le platine montre que le problème a été traité d'une façon très incomplète. Il est généralement admis que la pénétration se produit, mais sa faible importance explique le nombre restreint des données expérimentales.

Ce travail est consacré à une étude systématique de la pénétration de l'hydrogène dans le platine, métal très fréquemment employé en électrochimie.

Nous avons rappelé dans le chapitre I les données bibliographiques concernant les différents aspects de la pénétration de l'hydrogène dans le platine, soit à partir du gaz, soit à partir du dépôt électrolytique de l'ion hydrogène.

Dans le chapitre II, nous décrivons les techniques opératoires ; en particulier, la préparation des électrodes et la mesure de la quantité d'hydrogène ayant traversé les cathodes de platine. Enfin, nous justifions le choix de la solution électrolytique et du capteur d'hydrogène.

Dans le chapitre III, nous avons abordé l'étude de l'influence de l'épaisseur de la cathode, de la densité de courant et du temps d'électrolyse sur la pénétration de l'hydrogène.

Dans le chapitre IV, nous étudions l'influence de certains inhibiteurs de la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène, sur la pénétration.

Le chapitre V a été consacré à l'étude du rôle de l'état de la surface de la cathode sur la pénétration de l'hydrogène dans le platine.

Dans le chapitre VI, nous essayons d'interpréter qualitativement nos résultats expérimentaux à partir de la cinétique des réactions de décharge de l'hydrogène actuellement admises.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

L'occlusion cathodique de l'hydrogène dans le platine que nous allons étudier est un cas spécifique et limité d'un phénomène plus large : l'interaction métal-gaz, dont les implications scientifiques et techniques revêtent le plus grand intérêt. Les différents systèmes métal-gaz ont été classés par CHAUDRON (1).

Dans le cas de l'hydrogène, la classification des systèmes métal-hydrogène la plus souvent citée est celle de SMITH (2), qui divise les métaux en trois classes : — classe A — formée par les métaux des groupes 1 et 2 du système périodique et qui donnent avec l'hydrogène composés de caractère salin. — La classe B qui comprend les éléments des derniers groupes de la classification périodique et qui forme avec l'hydrogène des composés covalents. — Et une troisième classe C — , qui comprend les éléments métalliques des groupes centraux du système périodique : ils peuvent être soit inertes vis à vis de l'hydrogène, soit présenter le phénomène de l'occlusion. Cette classe C est à son tour subdivisée en deux sous-classes :

1) les métaux qui présentent une occlusion endothermique, comme par exemple le fer et le platine qui admettent des quantités modérées ou faibles d'hydrogène et dont la solubilité augmente avec la température ; et

2) les métaux qui présentent une occlusion exothermique, tels que le palladium et le tantale qui occluent des quantités élevées d'hydrogène, tout en donnant des solutions solides en une ou plusieurs phases.

Une classification semblable a été proposée par HUTTIG (3). La classification de SMITH est correcte du point de vue chimique car elle tient compte des interactions possibles hydrogène-métaux.

Mais le nombre élevé de facteurs qui interviennent dans l'occlusion de l'hydrogène dans les métaux fait que l'on peut critiquer cette classification, comme l'a fait KELEMEN (4), en montrant que la différence énergétique de l'occlusion de l'hydrogène entre le palladium, sous-classe II, et le nickel, sous-classe I, était inférieure à 8%.

L'HYDROGENE

L'hydrogène présent au sein des métaux peut avoir deux origines : il pénètre ou bien par un processus de diffusion à partir de l'hydrogène gazeux ou bien par absorption de

l'hydrogène libéré sur le métal par une réaction de déplacement chimique ou électrochimique. Dans ce cas, nous dirons qu'il s'est produit une occlusion diffusive. Si l'hydrogène est resté inclus dans le réseau cristallin du métal pendant sa constitution, ce qui se produit fréquemment dans l'électro-déposition des métaux, ou dans la formation des fils minces par évaporation, il s'est produit une occlusion non-diffusante.

L'occlusion diffusante de l'hydrogène dans les métaux, peut donc se produire, soit à partir de l'hydrogène gaz, soit à partir de l'hydrogène libéré sur le métal (chimiquement ou électrolytiquement), qui se trouvait auparavant sous forme d'ion solvaté. Ces deux cas présentent une différence importante : si on tient compte du fait que dans le cas d'occlusion diffusante à partir de gaz, il s'agit de molécules d'hydrogène H_2, molécules stables comme l'indique leur énergie de dissociation endothermique, de 103 Kcal par mol. (5).

L'hydrogène gazeux qui pénètre dans les métaux sous forme atomique : les atomes provenant soit de la phase gazeuse, soit de la dissociation à la surface des métaux (6). Ce qui explique le rôle joué par la température dans la pénétration de l'hydrogène dans les métaux à partir de la phase gazeuse. Un exemple classique nous est offert par le fer , comme on peut le voir dans le tableau suivant (7).

TABLEAU

SOLUBILITÉ DE L'HYDROGÈNE DANS LE FER A 1 Atm

température °C	409	620	827	1033	1250	1450
mg/100gm	0,035	0,118	0,242	0,526	0,776	1,076

Lorsque l'occlusion se produit à partir de solutions qui contiennent l'ion hydrogène , l'atome a été ionisé selon la réaction

$$\frac{1}{2} H_2 \longrightarrow H^+$$

L'énergie mise en jeu est de 367,08 K cal/atome. L'ion hydrogène est solvaté selon la réaction

$$H^+_{gaz} \longrightarrow H^+_{(sol.)}$$

ce qui met en jeu une énergie de - 256 Kcal/atome (8).

Les résultats obtenus à partir d'hydrogène gazeux ou en solution sont en principe différents et, leur comparaison doit être faite avec le maximum de précautions.

Les atomes d'hydrogène ont une électro-négativité relativement élevée (9) capable d'exercer une attraction importante sur les électrons extérieurs d'autres atomes. L'atome d'hydrogène possède non seulement un électron solitaire qui peut être partagé, mais aussi une vacance dans un orbital de basse énergie, dans lequel peut se placer un électron d'un autre atome (10). De plus, l'atome d'hydrogène a le rayon covalent le plus petit de tous les éléments : 0,37 A° (11).

La forme, la taille de l'atome qui pénètre dans un métal ne sont pas des critères suffisants de sa pénétration. Il y en a un autre qui est la stabilité de la configuration électronique de l'atome. Selon FAST (12), l'atome d'hélium est plus petit que l'atome de carbone ou d'azote, mais sa configuration électronique ($1\ s^2$) est très stable, ce qui fait qu'il est pratiquement insoluble dans les métaux, comparativement aux autres atomes indiqués. Dans le cas de l'hydrogène, ces deux facteurs configuration géométrique et électronique, favorisent sa pénétration dans le réseau métallique.

La pénétration de l'hydrogène dans les métaux en altère les propriétés physiques , la dureté, la résistance à la traction, la résistance électrique... (13).

Ces altérations ont une importance technique considérable, leurs études donne donc lieu à des méthodes indirectes mais très précises de détermination de la quantité d'hydrogène contenu dans les métaux.

SYSTEME H - Pt

GRAHAM (14) a étudié l'occlusion de l'hydrogène dans le platine. BERTHELOT (15) (16) l'absorption sur le noir de platine, et SAINTE-CLAIRE, DEVILLE et TROOST, la diffusion à travers le platine. (17)

Le platine présente une capacité occlusive relativement faible comparé à d'autres métaux. Par exemple :

TABLEAU

	température	mg/100 gm	
Ni	419 1023	0,30 0,98	(18)
Fe	409 1033	0,35 0,526	(18)
Pt	409 1033	0,006 0,021	(19)

Sa diffusion dans le cas de l'occlusion diffusante à partir de gaz est aussi plus faible que pour les autres métaux. LOMBARD (20) donne les débits suivants :

TABLEAU

	température	débit cm^3/h	épaisseur	pression
Ni	503	0,867	0,160	1 Atm.
Fe	458	0,587	0,162	1 Atm.
Pt	458	0,026	0,154	1 Atm.

L'occlusion cathodique

L'étude de l'occlusion cathodique remonte à 1864 : par CROVA (21) qui observa la pénétration de l'hydrogène déposé par voie électrolytique sur des cathodes de platine. On a alors attribué la possibilité d'occlusion cathodique de l'hydrogène sur le platine à des discontinuités dans le métal (22), ce qui était une façon de nier l'occlusion cathodique. Une autre école BODENSTEIN (23) et KOLHER (24) a défendu la possibilité de ladite occlusion. Cette dernière opinion a prévalu grâce aux travaux de HARDING et SMITH (25) sur la résistance électrique des fils de platine chargés d'hydrogène par voie électrolytique : et on admet généralement que l'occlusion cathodique, tout en étant très faible, peut avoir lieu. Les travaux récents comme ceux de HEATH (26) ou de SCHULDINER et de ses collaborateurs (27), n'ont pas pu mettre en évidence le phénomène. Par exemple, HEATH, en employant des cathodes de platine de 0,06 mm d'épaisseur, avec une densité de courant de polarisation de 200 mA cm^2, appliquée pendant 1 heure, n'a pas mis en évidence le phénomène. D'autres (28) travaillant avec des densités de courant plus faibles et des épaisseurs de 2,2 centièmes de mm. et en prolongeant l'électrolyse pendant 5 heures, n'ont pas pu mettre en évidence le phénomène. La pénétration étant très faible puisqu'on ne peut détecter le phénomène pendant des temps d'électrolyse courts, on pourrait l'étudier en prolongeant l'électrolyse, par exemple, pendant des temps plus longs.

Le platine présente une propriété qu'ont à un degré moindre d'autres métaux : la capacité qu'il offre de permettre l'établissement à sa surface de l'équilibre,

$$H_{2(sol.ag.)} \rightleftharpoons 2H^+_{(sol.ag.)} + 2\,e^-$$

équilibre qui ne se réalise pas en phase solution en absence du métal (29). Il faut souligner que la réaction de gauche à droite demande une énergie d'activation proche de l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène. Cette propriété a été étudiée par GROVE (1838) et EGGERT (30). Une hypothèse généralement admise explique le phénomène, au moins en partie, en admettant une certaine pénétration de l'hydrogène dans le métal.

Cette hypothèse est fondée sur le fait que les métaux qui ne présentent pas le phénomène d'occlusion ne conviennent pas à l'établissement de l'équilibre indiqué.

Dans l'occlusion cathodique, l'hydrogène présent dans la solution sous la forme d'ion solvaté est déposé par voie électrolytique sur la cathode. La réaction de dépôt peut s'écrire de la façon suivante : si nous appelons B H^+ l'ion solvaté et M H l'atome d'hydrogène sur la cathode :

$$BH^+ + e^- \longrightarrow B + MH$$

$$BH^+ + MH + e^- \longrightarrow H_2 \text{ gaz}$$

$$MH + MH \longrightarrow H_2 \text{ gaz}$$

A partir de ces réactions ou des réactions partielles on peut déduire que l'hydrogène déposé M H peut soit former des molécules d'hydrogène H_2 , absorbées ou non sur la cathode, soit pénétrer à l'intérieur de la cathode. Le choix entre l'une ou l'autre possibilité dépendra sans doute des forces d'interaction atome d'hydrogène - métal. Si celles-ci sont plus faibles, l'atome d'hydrogène tendra à former des molécules. Dans le cas contraire, il pénètrera au moins en partie dans la cathode. En définitive, la pénétration dépendra de la capacité du métal à offrir à l'atome d'hydrogène une liaison stable ; ce qui revient à dire étant donné le spectre des énergies réticulaires des métaux que la pénétration de l'hydrogène dans les métaux dépend des propriétés de leur réseau métallique.

G. et E. DARMOIS (31) ont émis l'hypothèse de la décharge de l'ion hydrogène de la solution directement à l'intérieur du métal. En supposant que le proton (ion hydrogène) se trouve encagé dans des molécules d'eau près de la cathode, il peut passer directement à l'intérieur du métal, c'est-à-dire qu'au lieu de faire sortir un électron de la cathode pour neutraliser l'ion hydrogène solvaté, on fait entrer le proton dans la cathode pour y être neutralisé.

CHAPITRE II

TECHNIQUES OPÉRATOIRES

Pour étudier la pénétration de l'hydrogène par voie électrolytique dans des métaux dans lesquels on la suppose très faible, il nous a fallu mettre au point un dispositif et une méthode de mesure qui tiennent compte de cette circonstance.

Nous avons décidé de prolonger le temps d'électrolyse pour augmenter ainsi la quantité d'hydrogène jusqu'à une valeur détectable. Compte tenu des temps très longs de la manipulation et de la faible quantité d'hydrogène qui traverse la cathode, il nous fallait un procédé qui, tout en captant l'hydrogène qui traverse la cathode, conserve cet hydrogène . Dans ce but, nous avons décidé d'employer un procédé chimique, c'est-à-dire de recueillir l'hydrogène par un produit chimique qui soit réduit par l'hydrogène sortant de la cathode et que cette réaction ne soit pas réversible. Une solution de sulfate cérique présente ces caractéristiques. Nous avons donc réalisé le dispositif décrit ci-après.

La cellule.

La cellule est formée de 2 blocs symétriques de teflon ; chacun d'eux comporte un corps A et un bouchon perforé B (voir figure II-1). Le corps A présente, travaillé dans la masse, un creux cylindrique qui sert de récipient aux solutions. Sur une des faces du bloc, on a ouvert une fenêtre circulaire D de 1 cm^2 de surface. Dans la partie supérieure et à 90° de la fenêtre D, une perforation permet le passage d'un tube E qui communique avec l'extérieur, servant à l'élimination des gaz. Le bouchon B également en teflon, présente une série de perforations ; la perforation centrale laisse passer un tube de faible diamètre intérieur, qui permet l'agitation de la solution par barbotage des gaz. D'autres perforations excentriques permettent le passage de l'anode G et des électrodes auxiliaires. (par exemple, cathode de pré-électrolyse H).

En accouplant les deux blocs par la face qui présente la fenêtre D, et en intercalant à la hauteur de celle-ci la cathode munie de deux rondelles, nous obtenons deux compartiments étanches, un sur chaque face de la cathode (voir figure II-1).

Le tout est maintenu fixe à l'aide d'un étau métallique approprié. Un des blocs qui contient la solution électrolytique a un bouchon qui laisse passer l'anode et les électrodes auxiliaires, ces dernières pouvant être facilement retirées. Nous avons ainsi deux compartiments de chaque côté de la cathode : dans l'un d'eux, le compartiment d'électrolyse ou de polarisation, on réalise l'électrolyse. Dans l'autre, le compartiment de diffusion, nous recueillons l'hydrogène qui traverse la cathode. Pour nos expériences, nous avons disposé de sept cellules.

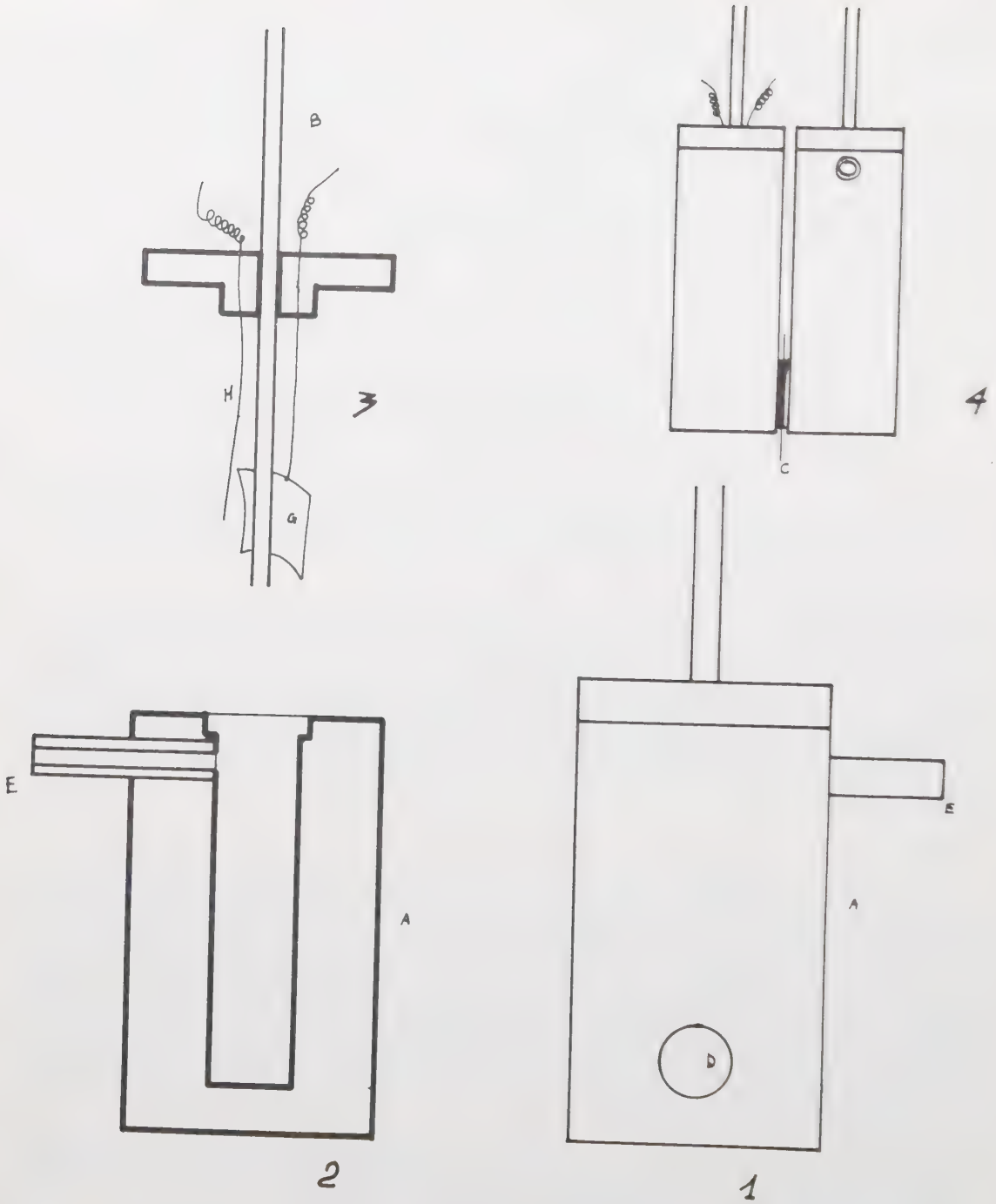

Figure II_1

Cellules électrolytiques

1 — Vue extérieure d'un bloc présentant le trou circulaire D.
2 — Coupe d'un bloc, E étant le tube de sortie des gaz.
3 — Bouchon du bloc avec tube central pour agitation par gaz, l'anode G d'une surface 4 fois supérieure à la cathode. H : électrode de préélectrolyse amovible.
4 — Les deux blocs accouplés avec la cathode C entre les deux.

L'alimentation électrique est fournie, soit par des batteries d'accumulateurs, soit par des alimentations stabilisées.

L'agitation des solutions s'est effectuée par barbotages d'argon pur (classe U). Le gaz de la bouteille passe au travers de barboteurs, et en sort purifié, séché et humidifié. Le gaz destiné à l'agitation de la solution cérique traverse une série de barboteurs qui contient une solution cérique de même titre que la solution de mesure, tandis que le gaz destiné à la solution d'électrolyse traverse une série de barboteurs qui contiennent une solution d'acide sulfurique 2 N. Ainsi, le gaz d'agitation n'altère pas le titre de la solution agitée. En effet, un barbotage continu de 300 heures dans des volumes de solution, identiques à ceux utilisés pour nos expériences n'a révélé qu'une variation du titre des solutions de 0,92%.

Dispositif de mesure.

Pour la détermination de l'hydrogène qui traverse la cathode, nous avons utilisé un procédé chimique : la réduction de cérium IV en cérium III en présence d'hydrogène. Le dispositif de mesure comporte deux éléments : l'appareillage de mesure et le réactif employé.

1) L'appareillage de mesure.

Nous avons employé l'appareillage suivant : l'ultramicro-burette Gilmont (n° 15401) d'une capacité totale d'un ml, graduée en 10^{-4} ml. Avec cette burette, nous avons effectué les titrages par la méthode de contact. En tenant compte des volumes mesurés, la précision des mesures est de 0,1%.

En plus de l'ultramicroburette, nous avons employé pour la prise d'échantillons et le transvasage des liquides des seringues Hamilton de différentes capacités, toutes avec adaptateurs Chaney, utilisées en chromatographie. Grâce à ces seringues, le volume de nos échantillons a été constant.

Nous avons au préalable étalonné toutes les ultramicroburettes et seringues.

2) Les réactifs

Nous avons employé des solutions sulfuriques de sel cérique lequel présente une grande stabilité. Nous avons préparé des solutions 0,1 N à partir de cristaux de $Ce(SO_4)_2\ 4H_2O$ par le procédé habituel (32). Ces solutions ont été étalonnées par la méthode de l'anhydride arsénieux ($As_2\ O_3$). A partir de ces solutions de sulfate cérique 0,1 N, nous avons étalonné les solutions 0,1 N de sel de Mohr. Le manque de stabilité des solutions de $FeSO_4\ (NH_4)_2\ SO_4\ 6H_2\ O$ nous a obligés à les préparer et à les étalonner fréquemment.

Dans les titrages d'oxydo-réduction de sel cérique, nous avons employé comme indicateur de virage la 1-10 phénanthroline ferreuse dont le potentiel de virage est élevé (en milieu sulfurique, il est compris entre 0,9 V pour $H_2\ SO_4$ 8N et 1,1 V pour $H_2\ SO_4$ 0,1 N). Pour cette raison, ainsi que pour sa grande stabilité, l'orthophénanthroline ferreuse est l'indicateur le plus employé en cérimétrie. Nous avons employé une solution 0,025 M de l'indicateur.

Pour nous assurer que le contact du métal étudié avec la solution de sel cérique ne fait pas varier le titre de celle-ci nous avons introduit un échantillon de métal d'une surface 4 fois supérieure à la surface de la cathode dans un volume de sel cérique identique à celui que nous employons dans nos manipulations. Nous avons conservé ainsi l'échantillon dans la solution pendant 30 jours. Le titre de la solution n'a pas varié, ainsi qu'en ont témoigné les titrages effectués.

La solution électrolytique.

Une durée prolongée d'électrolyse exige une solution électrolytique stable et qui ne présente pas de réactions secondaires. C'est pour cette raison que nous avons choisi l'acide sulfurique dont les solutions ont un coefficient d'activité qui varie avec la concentration et qui présente un minimum pour des concentrations proches à 1,5 Molal (voir graphique). II -2. L'examen de la courbe II - 2 nous montre que le coefficient d'activité est pratiquement indépendant de la variation de la concentration dans un certain domaine, à l'interieur duquel nous choisissons la valeur de la concentration. C'est pourquoi nous avons utilisé des solutions 2N d'acide sulfurique. D'autre part, on sait que la conductivité spécifique (33) des solutions d'acide sulfurique en passant de 2 N à 3 N subit une variation de 10%.

Nous avons effectué une série de manipulations pour déterminer la variation de la concentration de l'acide sulfurique en fonction du temps d'électrolyse et pour différents J. Les résultats sont consignés sur le graphique II - 3.

Pour éviter les effets possibles de cette variation de concentration nous avons ajouté, à intervalles de temps réguliers, de petites quantités d'une solution d'acide sulfurique 0,05 N, préélectrolysée pour éliminer les impuretés. Les quantités et les intervalles ont été calculés de manière que la variation de la concentration de la solution soit toujours inférieure à 10%. (on a indiqué qu'une variation de la concentration de 50% impliquait une variation de la conductivité, spécifique de 10%).

La solution d'acide sulfurique 2 N, une fois introduite dans le compartiment d'électrolyse, est soumise à une préélectrolyse pour éliminer les impuretés qu'elle contient (34).

Les cathodes.

Nous avons employé des cathodes d'épaisseurs $0,6.10^{-2}$ mm ; 10^{-2} mm ; 2.10^{-2} mm ; 5.10^{-2} mm ; 10^{-1} mm.

Les cathodes de platine ont été recuites à 800° pendant 8 à 10 heures sous une atmosphère d'argon. La température de recuit est supérieure à la température de décomposition de l'oxyde Pt 0 (560° C). Nous avons employé l'argon parce qu'il ne pose pas de problème de sécurité et parce qu'il évite la pénétration d'hydrogène à cette température (35).

Une fois recuites, nos cathodes ont été soumises à un processus de nettoyage. Nous avons essayé une série de procédés de dégraissage et de décapage. Nous avons éliminé les bains de dégraissage alcalins qui donnaient des pénétrations d'hydrogène très faibles, et les procédés electrolytiques de dégraissage (36). Nous avons retenu deux bains de dégraissage successifs.:

a) bain de dissolvant, soit alcool, soit trichloréthylène

b) bain de détergent (l'éther polyglicole Aquet 1/250 parties en eau.

Le décapage a été réalisé avec de l'acide nitrique concentré (2,5 parts d'acide fumant, 0,5 parts d'eau). Ce bain présente la propriété de dissoudre l'oxyde qui peut après le recuit, rester sur le métal sans l'attaquer. Le temps de décapage est de 12 heures (des temps plus courts donnent des mesures de passage du courant d'une plus grande dispersion). Les bains de dégraissage et de décapage sont utilisés dans l'ordre indiqué et pendant des temps bien déterminés. Le bain et son temps d'application ont été déterminés expérimentalement de la façon suivante : 5 à 6 cathodes ont été soumises au même procédé de nettoyage, ensuite on les a montées sur la cellule et après les manipulations requises, nous avons déterminé la quantité d'hydrogène qui traverse la cathode pendant 48 ou 72 heures suivant le cas. Nous avons cherché l'écart-type des résultats obtenus et avons retenu le procédé de nettoyage qui donne la moindre dispersion. Nous avons ainsi obtenu

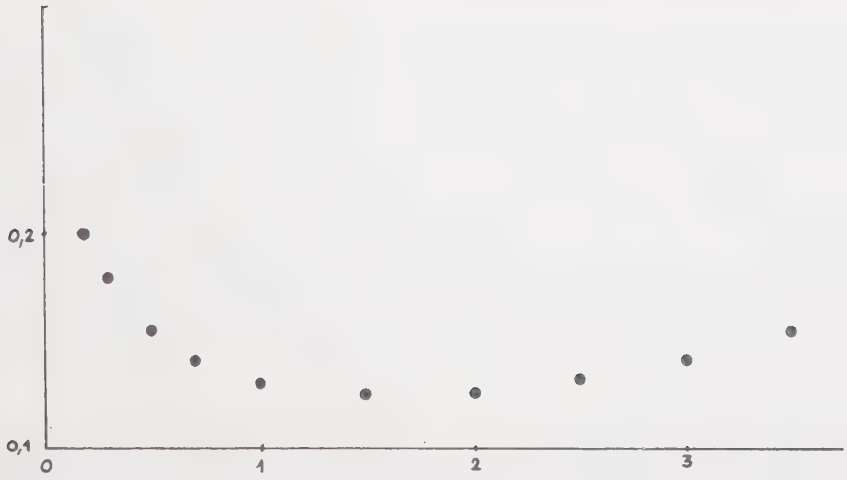

Figure II_2

Coefficient d'activité des solutions d'acide sulfurique en fonction de la concentration molal selon ROBINSON et STOKES (68).

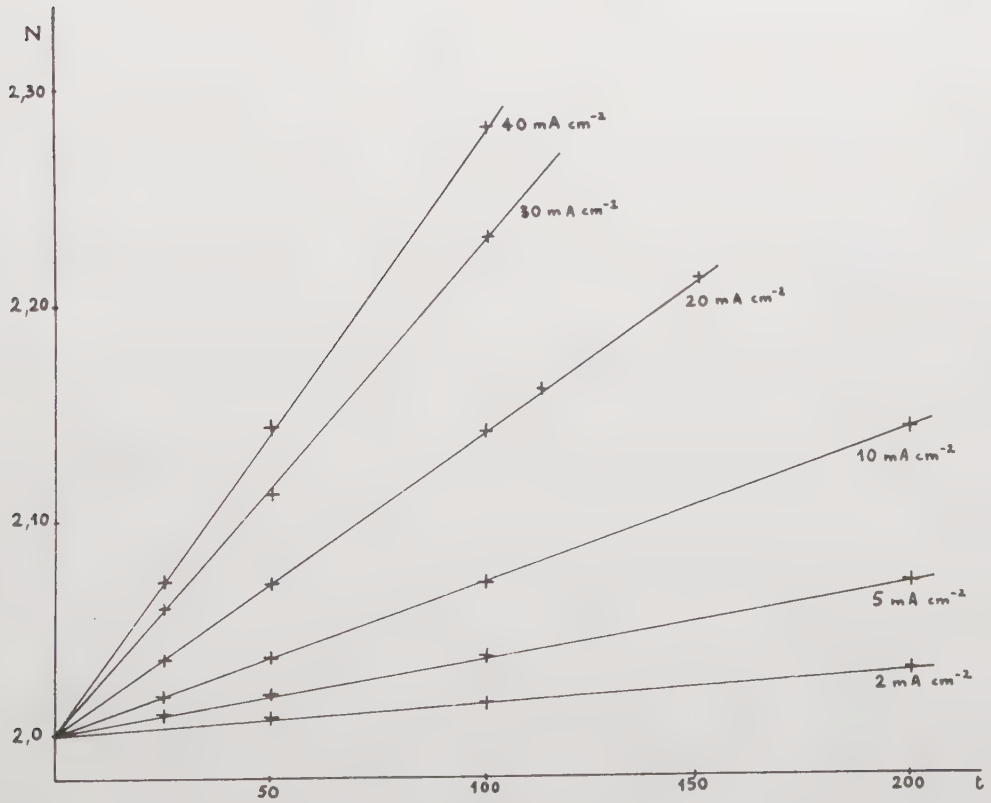

Figure II_3

Variation de la concentration de la solution électrolytique d'acide sulfurique 2 N en fonction du temps d'électrolyse pour différentes densités de courant.

des surfaces pour lesquelles les résultats sont reproductibles, sans que nous puissions définir exactement leur état. C'est pourquoi nous avons réalisé, chaque fois que cela était possible les modifications des variables qui interviennent dans le phénomène au cours de la même manipulation, de telle façon que la modification se réalise sur la même cathode, ce qui nous permet d'éliminer la faible, mais réelle indétermination due à la dispersion des résultats obtenus sur des cathodes différentes. La méthode de mesure a été la suivante : après le nettoyage des cathodes, celles-ci ont été contrôlées par transparence sur un fort éclairage pour s'assurer qu'elles n'étaient pas perforées. Si la perforation s'est produite pendant la manipulation, celle-ci peut être détectée par les vitesses anormalement élevées de passage et une fois coupé le courant de polarisation, nous avons effectué toujours une première mesure à 24 heures et une deuxième 48 heures après. Si l'électrode n'est pas perforée la pénétration était stoppée 24 heures après la coupure du courant. Par contre, s'il y a perforation, il y a une variation de la concentration du sel cérique dans le compartiment de diffusion 48 heures après la coupure du courant.

Après avoir contrôlé la cathode par transparence, nous la plaçons dans la cellule ; nous remplissons les deux compartiments. Nous effectuons ensuite une préélectrolyse de 6 heures dans le compartiment de polarisation, à l'aide de l'électrode auxiliaire. Une fois celle-ci finie, nous commençons l'électrolyse et 20 ou 24 heures après, nous réalisons la première mesure. Les mesures suivantes sont répétées périodiquement toutes les 24 ou 48 h.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR, DE LA DENSITÉ DU COURANT ET DU TEMPS SUR LA PÉNÉTRATION DE L'HYDROGÈNE DANS LES CATHODES DE PLATINE.

Une fois mise au point, la méthode comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, avant d'aborder l'étude systématique du platine, nous avons réalisé une série d'expériences avec des cathodes de Pd de 1×10^{-2} mm d'épaisseur et à une J d'électrolyse de 20 mA/cm^2, de façon à obtenir un point de référence quant à l'ordre de grandeur du phénomène que nous avons étudié. Les résultats obtenus nous indiquent que 99,5% de l'hydrogène déposé sur la face de polarisation traverse la cathode de palladium, ce qui nous permet de dire que le rendement de l'hydrogène qui pénètre dans la cathode par rapport à l'hydrogène déposé sur la même cathode, est pratiquement égal à l'unité. Ce résultat met en évidence la perméabilité élevée que présente le palladium vis-à-vis de l'hydrogène.

Nous avons commencé l'étude systématique de la pénétration de l'hydrogène dans le platine en considérant l'influence de l'épaisseur des cathodes sur la pénétration.

Ensuite, nous avons étudié l'influence de la densité de courant d'électrolyse sur la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes, en employant toujours une épaisseur déterminée en fonction des résultats obtenus antérieurement.

Puis, nous avons considéré l'influence du temps d'électrolyse sur la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes.

Enfin, nous avons terminé cette partie de notre étude, en étudiant les effets de la variation de courant d'électrolyse dans le cours même des expériences.

a) Influence de l'épaisseur de la cathode sur la pénétration de l'hydrogène.

En appliquant la méthode et les techniques décrites dans les chapitres antérieurs, nous avons étudié la pénétration de l'hydrogène dans des cathodes de différentes épaisseurs : ($0,6 \times 10^{-2}$ mm, 10^{-2} mm, 2×10^{-2} mm, 5×10^{-2} mm, et 10^{-1} mm). Toutes les expériences ont été réalisées avec la densité de courant de 20 mA/cm^2. Les résultats obtenus apparaissent sur le graphique III-1, dans lequel sont indiquées en ordonnée, les vitesses de passage de l'hydrogène à travers la cathode (entre la 24^e et la 48^e heure d'électrolyse pour les trois premières épaisseurs et entre la 24^e et la 72^e pour les deux dernières épaisseurs). La vitesse de passage est exprimée en milliéquivalents/heure $\times 10^{-4}$; en abscisse, le temps exprimé en heures. (D'une façon générale, tous les graphiques qui seront donnés par la

suite, les vitesses de passage de l'hydrogène à travers la cathode seront exprimées en milliéquivalents/heure x 10^{-4} ; les quantités d'hydrogène qui traversent la cathode seront exprimées en milliéquivalents x 10^{-3} . Les milliéquivalents étant la millième partie d'un équivalent-gramme d'hydrogène, c'est-à-dire la millième partie d'un Faraday. Ainsi l'unité de la vitesse de passage de l'hydrogène à travers les cathodes représente 10^{-7} Faradays, et les quantités d'hydrogène qui traversent la cathode : 10^{-6} Faradays). A titre de comparaison, nous indiquerons que pour l'épaisseur de 10^{-2} mm et pour une densité de courant de 20 mA/cm^2. Le palladium laisse passer 10^6 fois plus d'hydrogène que le platine, c'est-à-dire si le rendement qui pénètre dans la cathode par rapport à l'hydrogène déposé est pratiquement égal à l'unité dans le cas du palladium, dans le cas du platine, il est de 10^{-6}. Ceci montre la faible quantité d'hydrogène qui pénètre dans les cathodes de platine pendant l'électrolyse.

Remarquons que les chiffres indiqués antérieurement concernent des mesures effectuées à partir de 24 heures minimum d'électrolyse continue. Nous faisons cette observation en tenant compte des résultats expérimentaux qui seront exposés par la suite.

Dans le graphique III-1, on peut observer que les quantités d'hydrogène qui traversent les cathodes de platine diminuent à mesure qu'augmente l'épaisseur de la cathode, et que cette variation n'est pas linéaire.

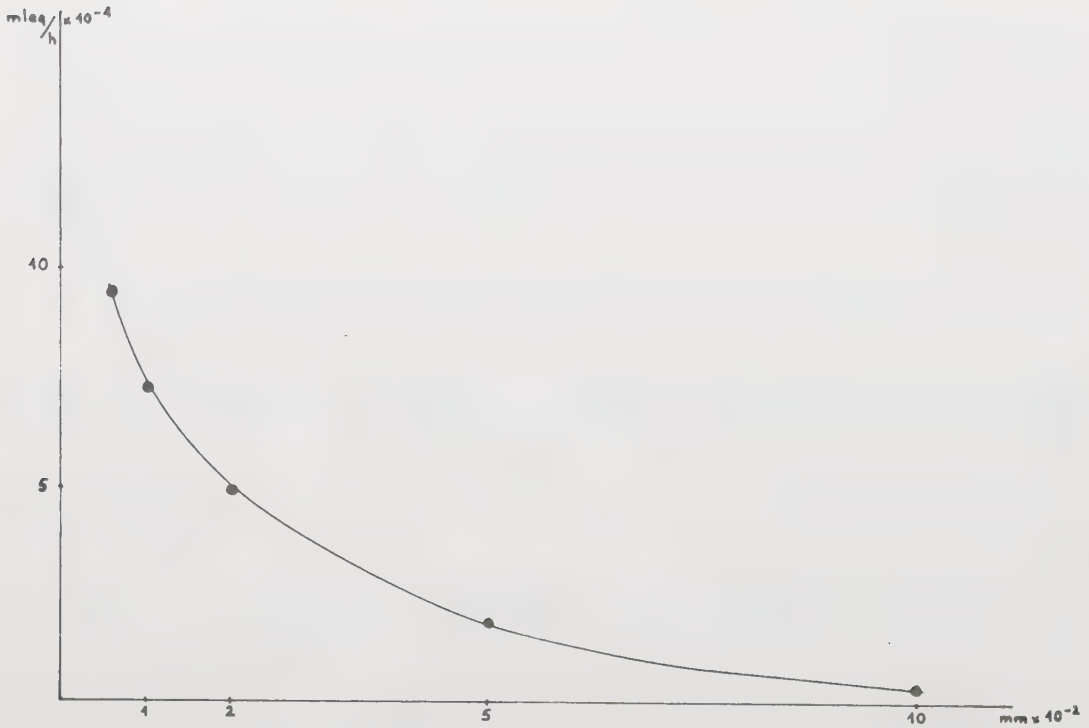

Figure III$_1$

Variation de la vitesse de passage exprimée en milliéquivalents d'hydrogène par heure x 10^{-4}, en fonction de l'épaisseur de la cathode, exprimée en mm x 10^{-2}.

b) Pénétration de l'hydrogène en fonction de la densité de courant.

Après avoir étudié l'influence de l'épaisseur de la cathode sur la pénétration de l'hydrogène, nous avons abordé l'étude de l'influence de la J d'électrolyse. Dans ce but, nous avons pris pour valeur de l'épaisseur de la cathode 1×10^{-2} mm, ce qui nous place dans les meilleures conditions de travail (les épaisseurs inférieures sont fragiles, les épaisseurs supérieures laissent passer de trop faibles quantités d'hydrogène). Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles indiquées dans le chapitre précédent.

Nous avons principalement travaillé avec les densités de courant suivantes : 2, 5, 10, 20, 30, 40 mA/cm^2. (J invariable pendant la durée de chaque manipulation).

Le graphique III-2 qui groupe les résultats de 6 expériences effectuées à densités de courant de polarisation différentes représente donc la pénétration de l'hydrogène en fonction du temps. On y observe que l'augmentation de J entraîne celle de la pénétration. (pour des intervalles de temps identiques).

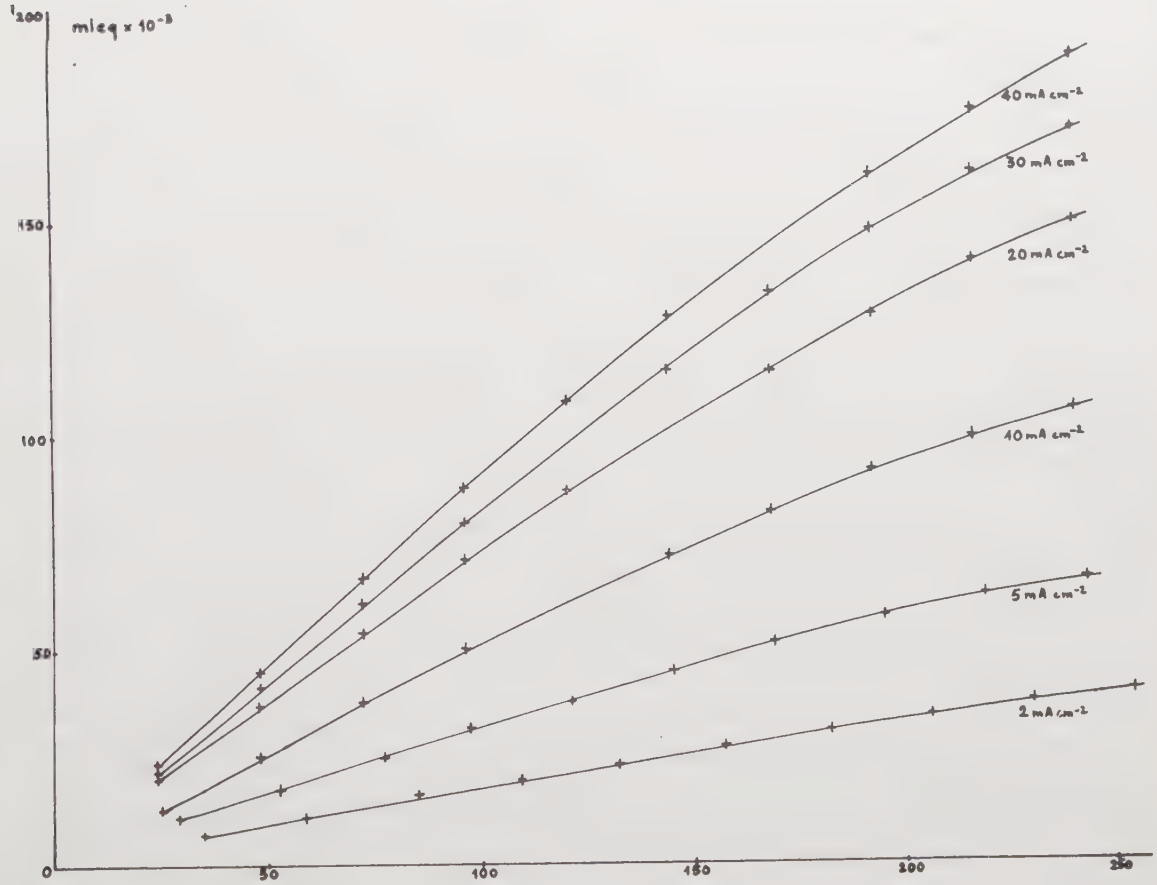

Figure III_2

Quantité d'hydrogène qui traverse la cathode exprimée en milliéquivalents d'hydrogène x 10^{-3} , en fonction du temps d'électrolyse exprimé en heures, pour différentes densités de courant.

A partir des résultats expérimentaux, nous pouvons calculer la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode en divisant la quantité d'hydrogène qui a traversé la cathode entre deux mesures par l'intervalle de temps correspondant. Le graphique III-3 : vitesses de passage-temps est la dérivé du graphique III-2.

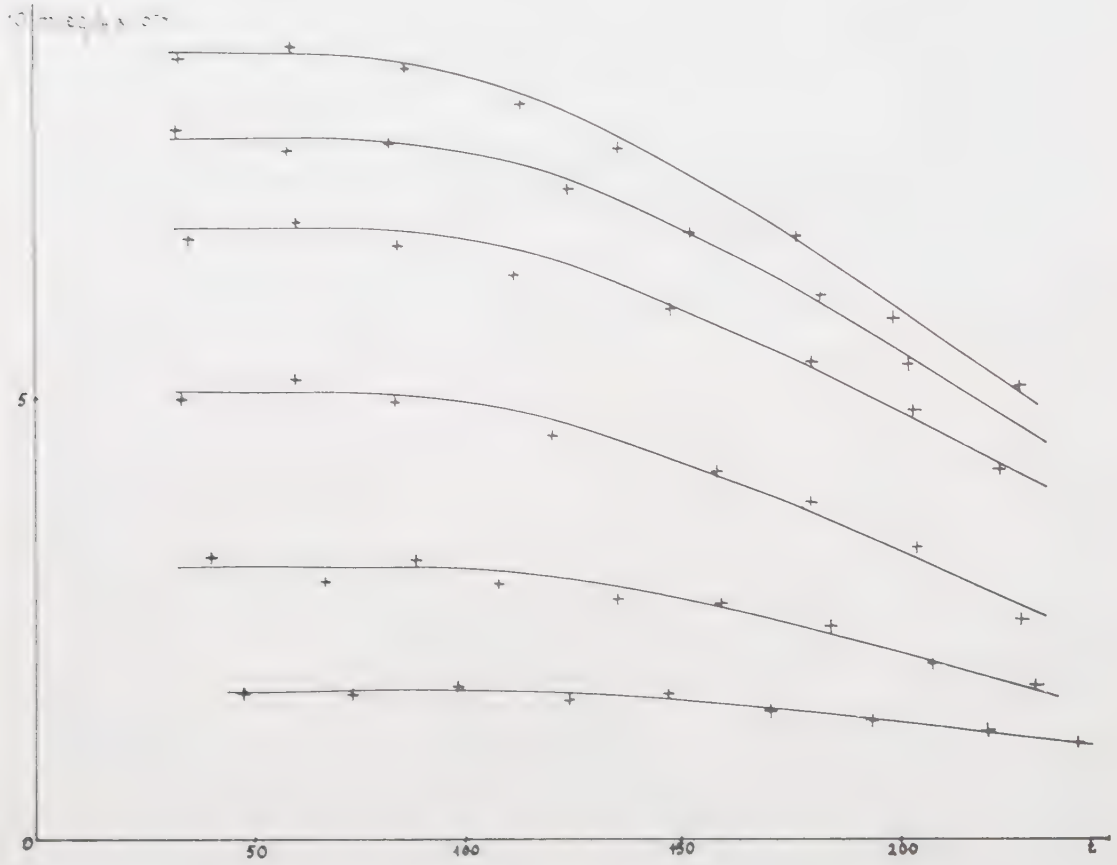

Figure III_3

Vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode par unité de surface de celle-ci, exprimée en milliéquivalents d'hydrogène par heure x 10^{-4}, en fonction du temps d'électrolyse exprimé en heures, pour les mêmes densités de courant que dans la figure III_2.

On y observe que la vitesse de passage est d'autant plus grande que J est plus élevée et que le "débit" diminue pour chaque J lorsqu'on prolonge la durée de l'électrolyse. Nous essayerons d'interpréter cette variation dans le paragraphe suivant.

Si nous prenons la vitesse de passage ou "débit" correspondant à la deuxième mesure, c'est-à-dire le "débit" entre la première et la deuxième mesure (entre la 24e heure et

la 48e heure), nous obtenons un graphique vitesse de passage-d.d.c. de polarisation. La figure III-4 représente les vitesses de passage (deuxième mesure) en fonction de la d.d.c. (chaque point est la moyenne de cinq mesures). On observe que lorsque la J d'électrolyse augmente, la vitesse de passage de l'hydrogène a travers la cathode augmente également ; il en va donc de même pour la pénétration de l'hydrogène dans la cathode. La relation vitesse de passage-J n'est pas linéaire.

Si au lieu de prendre la vitesse de passage correspondant à la deuxième mesure (entre la 24e heure et la 48e heure), nous prenions la vitesse de passage autour de la 200e heure par exemple, le graphique obtenu, vitesse de passage-d.d.c., serait plus aplati tout en conservant une allure semblable.

Les graphiques III-2 et III-3 nous permettent d'observer que la pénétration de l'hydrogène comme la vitesse de passage varient avec la durée de l'électrolyse, cette variation étant différente selon les valeurs de la J de polarisation. Nous allons essayer d'interpréter ces résultats.

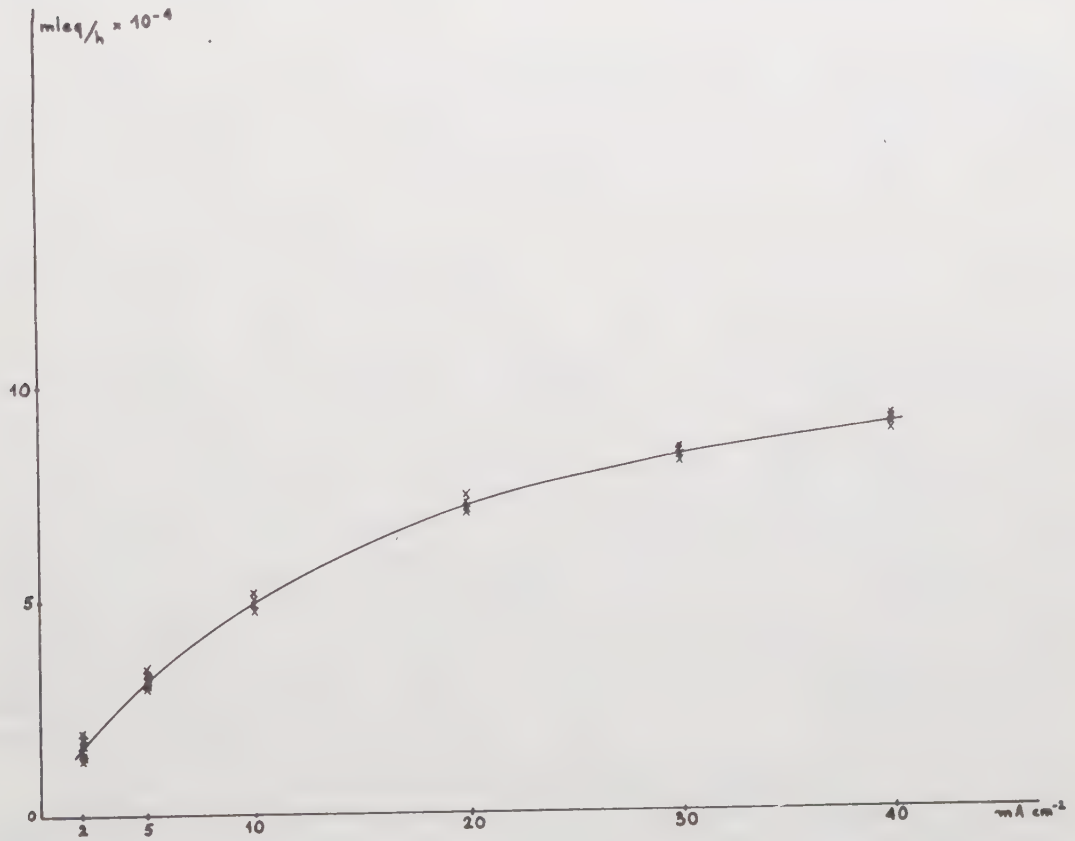

Figure III_4

La vitesse de passage exprimée en mleq/h x 10^{-4} pour des cathodes d'une épaisseur de 10^{-2} mm, après 24 heures d'électrolyse en fonction de la densité de courant exprimée en mA cm^{-2}.

c) Variation de la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes en fonction du temps.

Dans les graphiques III-2 et III-3, on peut observer que les mesures n'ont commencé qu'après 24 heures, et que nous n'avons pas extrapolé les courbes à l'origine. Si on effectue cette extrapolation, on trouvera qu'au temps 0, il y avait déjà une certaine quantité d'hydrogène dans la cathode, ce qui est absurde, ainsi qu'on l'a démontré antérieurement. La vitesse de passage relative à la première mesure est supérieure aux vitesses résultant des mesures ultérieures. On peut expliquer cet écart de la façon suivante : cette vitesse de passage est le quotient de la quantité d'hydrogène traversé par le temps qui s'est écoulé depuis le début de l'électrolyse. Or le premier dépôt d'hydrogène sur la face de polarisation de la cathode met un certain temps à traverser la cathode et à apparaître à la face de diffusion, temps que actuellement nous ne pouvons pas même évaluer d'une manière même approximative, de sorte que la vitesse calculée est inférieure à la vitesse réelle. Il faudrait pour échapper à cette indétermination, effectuer des mesures pendant des intervalles de temps plus courts, mais nous avons vu plus haut que cela n'est pas possible, étant donné les faibles quantités d'hydrogène qui traversent la cathode de platine. Par la suite, en abordant l'étude des effets des inhibiteurs, nous pourrons étudier ce problème d'une manière plus adéquate, puisque ces agents augmentent la vitesse de passage.

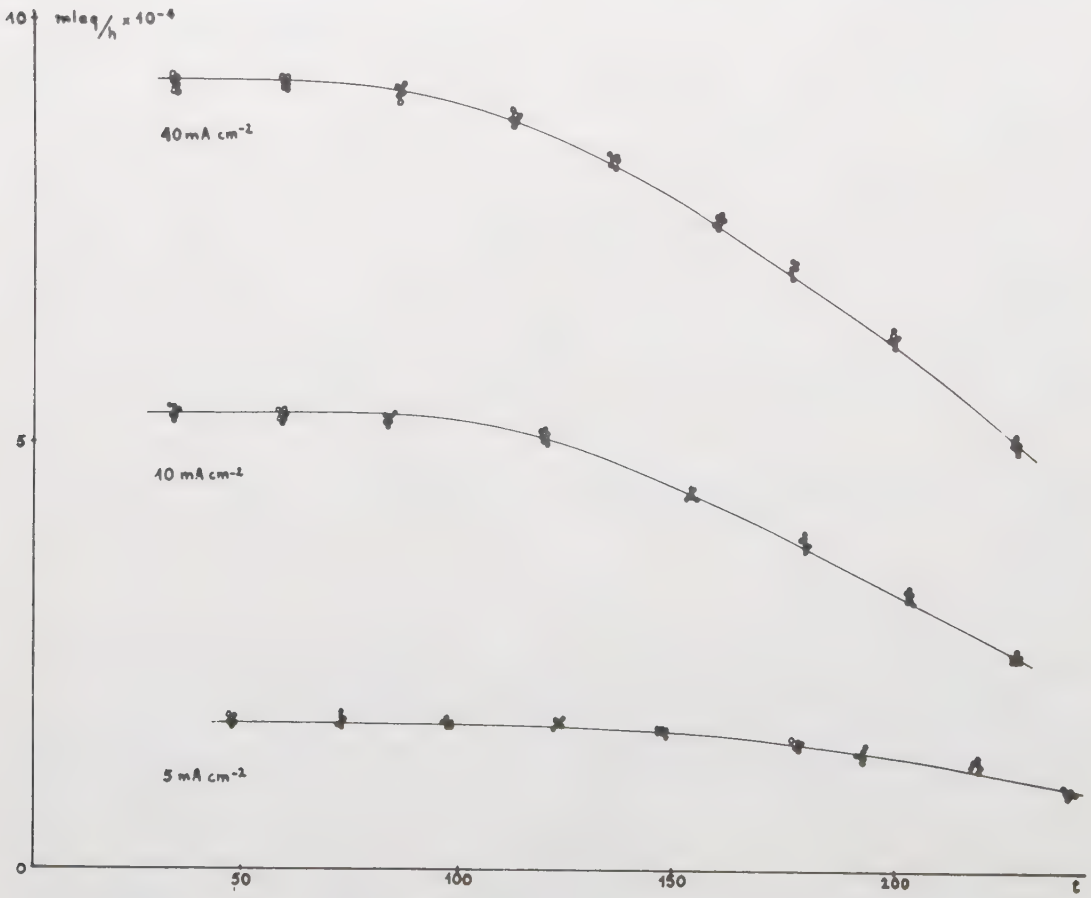

Figure III$_5$

Variation de la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode en fonction du temps d'électrolyse, pour trois densités de courant d'électrolyse différentes.

L'examen du graphique III-3 nous montre que les courbes présentent toutes une portion horizontale et une portion décroissante. Lorsque la J d'électrolyse augmente, le palier horizontal raccourcit et la portion de courbe décroissante est plus longue et plus inclinée.

Le graphique III-5 groupe les résultats de trois séries de mesures effectuées à des J de 2, 10, 40, mA/cm^2. On y observe :

1) que la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode est plus élevée pendant les premières heures de l'expérience

2) qu'à partir de la première mesure, (autour de la 24^e heure) la vitesse de passage se stabilise et reste constante pendant un certain temps.

3) qu'à partir de ce moment, la vitesse de passage commence à décroître, d'autant plus tôt et d'autant plus rapidement que la J d'électrolyse est plus élevée.

d) Effets sur la pénétration et la vitesse de passage de l'augmentation de la J au cours de l'électrolyse.

Nous avons examiné l'influence de la densité de courant d'électrolyse sur le passage de l'hydrogène à travers la cathode, et par conséquent, sur la pénétration de l'hydrogène dans l'électrode, en appliquant à chaque échantillon une densité de courant déterminée ; nous allons considérer maintenant l'effet produit lorsqu'on varie la densité de courant de polarisation au cours de la même expérience (c'est-à-dire sur une même cathode). Nous pourrons ainsi comparer les résultats obtenus par ces procédés.

Nous avons opéré de la façon suivante : les trois premières mesures (environ 70 heures) ont été faites avec une d.d.c. initiale, puis toutes choses restant égales, nous avons augmenté J et nous avons fait des mesures dans ces nouvelles conditions.

Le graphique III-6 nous permet d'observer la variation de la quantité d'hydrogène qui traverse la cathode lorsqu'on élève la J d'électrolyse. La densité initiale est de 2 mA/cm^2 et les densités de courant finales 5, 10, 20, 30 ou 40 mA/cm^2 . La ligne avec points noirs représente une expérience effectuée à J d'électrolyse constante de 2 mA/cm^2 . Le graphique III-7 représente les variations des vitesses de passage de l'hydrogène. Dans ces deux graphiques, on peut voir que l'élévation de J d'électrolyse augmente la pénétration de l'hydrogène dans la cathode et par conséquent, la vitesse de passage ou "débit", ce qui confirme ce que l'on a vu antérieurement (fig.III-4). Voyons si on obtient la même vitesse de passage à une d.d.c. de polarisation donnée, avec les deux procédés. Nous savons qu'à une J donnée, la vitesse de passage varie avec le temps. Il faut donc pour comparer les deux procédés, comparer des vitesses de passage ou "débits" relatifs à des électrolyses de même durée. Nous choisirons pour valeur du temps pendant lequel on effectue l'électrolyse 170 heures puisque la vitesse de passage est stabilisée dans le procédé à d.d.c. variable.

Le graphique III-8 groupe trois courbes. La courbe 1 représente les vitesses de passage de l'hydrogène à travers la cathode, aux d.d.c. indiquées, obtenues dans la troisième mesure, c'est-à-dire environ après 70 heures d'électrolyse, par méthode directe (sans variation de la d.d.c. au cours de la manipulation). La courbe 2 représente les vitesses de passage obtenues avec la même méthode après 170 heures d'électrolyse, et enfin, la courbe 3 représente les vitesses de passage obtenues après 170 heures d'électrolyse, en passant au cours de la même électrolyse (donc sur la même électrode) de la J de polarisation initiale de 2 mA/cm^2 directement à la d.d.c. indiquée sur le graphique.

On observe que la courbe 3 se situe entre la 1 et la 2, ce qui nous indique que les vitesses de passage, pour une d.d.c. donnée, obtenues avec le second procédé (passer de 2 mA/cm à la d.d.c. considérée dans chaque cas) sont plus élevées que celles que

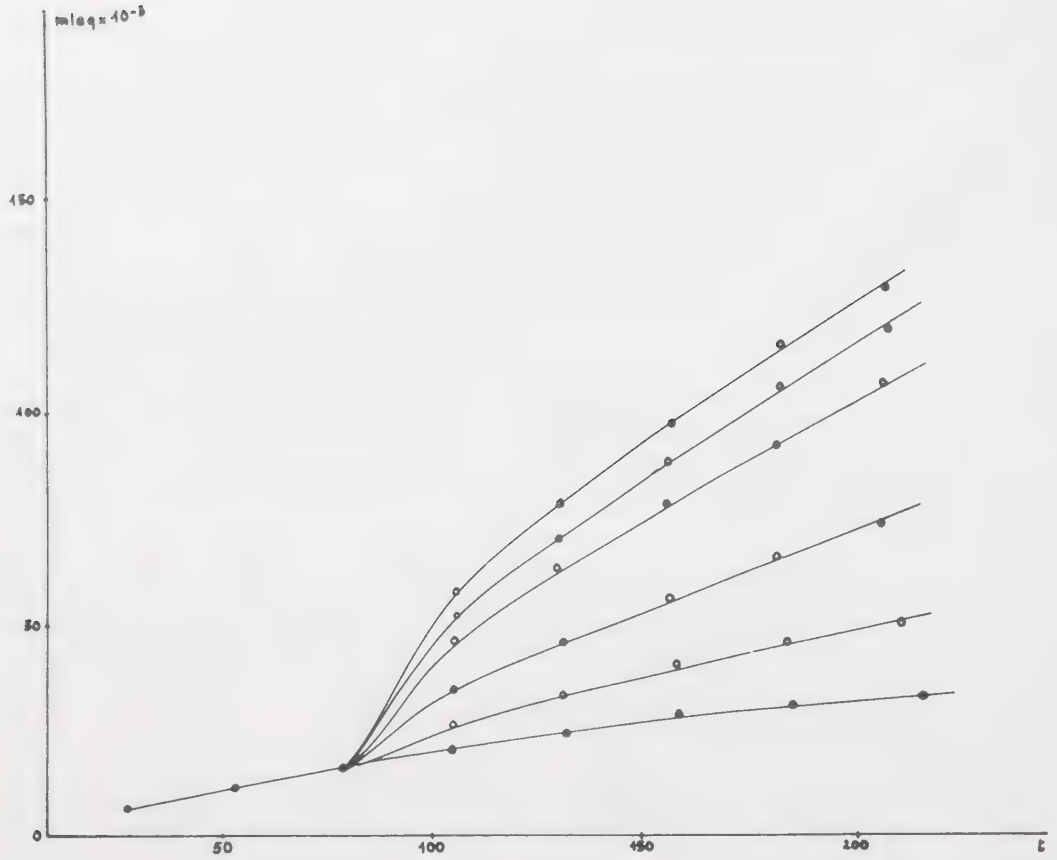

Figure III_6

Variation de la quantité d'hydrogène qui traverse la cathode lorsqu'on élève la densité de courant d'électrolyse, la densité initiale étant de 2 mA cm^{-2} (ligne de points pleins), en fonction du temps exprimé en heures. Les densités de courant finales sont de 5, 10, 20, 30, 40 mA cm^{-2}.

l'on obtient avec le premier procédé, c'est-à-dire appliquer la d.d.c. finale dès le début de l'électrolyse. On observera également que les points de la courbe 3 sont d'autant plus élevés que la d.d.c. de polarisation finale est plus élevée.

Le fait que la courbe 3 s'intercale entre les courbes 1 et 2 (graphique III-8) indique que les vitesses obtenues avec cette méthode ne coïncident pas avec les vitesses obtenues par la méthode directe pour des temps égaux d'électrolyse, mais qu'elles correspondent à des valeurs de la vitesse de passage atteintes avec la méthode directe dans des temps d'électrolyse plus courts. Tout se passe comme si l'électrode avait moins "vieillie" avec la seconde méthode qu'avec la première. Le décalage du temps est d'autant plus accentué que le saut entre la J initiale et la J finale est plus grand; le décalage le plus accentu apparait dans le passage de 2 mA cm^{-2} à 40 mA cm^{-2}, et il est presque nul entre 2 mA cm^{-2} et 10 mA cm^{-2}, ainsi que dans les différences de d.d.c. moindres. Le décalage du temps est en définitive proportionnel à la différence des vitesses entre les courbes 3 et 2.

Les conclusions de l'ensemble de cette étude sont les suivantes :

1) la pénétration est extrêmement réduite.

2) la pénétration et donc le passage diminuent à mesure qu'augmente l'épaisseur de la cathode.

3) la pénétration (donc la vitesse de passage) de l'hydrogène dans la cathode augmente lorsque la densité de courant de polarisation croît, cette variation n'étant pas linéaire.

4) la pénétration varie avec la durée de l'électrolyse, selon trois étapes différentes ; la période initiale avec vitesse de passage ou "débit" relativement élevé, une seconde période où la vitesse de passage diminue et reste pratiquement constante pendant un certain temps, et enfin, une troisième où la vitesse de passage diminue avec le temps.

5) plus la d.d.c. de polarisation est élevée, plus la deuxième étape est brève et plus la chute de la vitesse de la troisième étape est rapide.

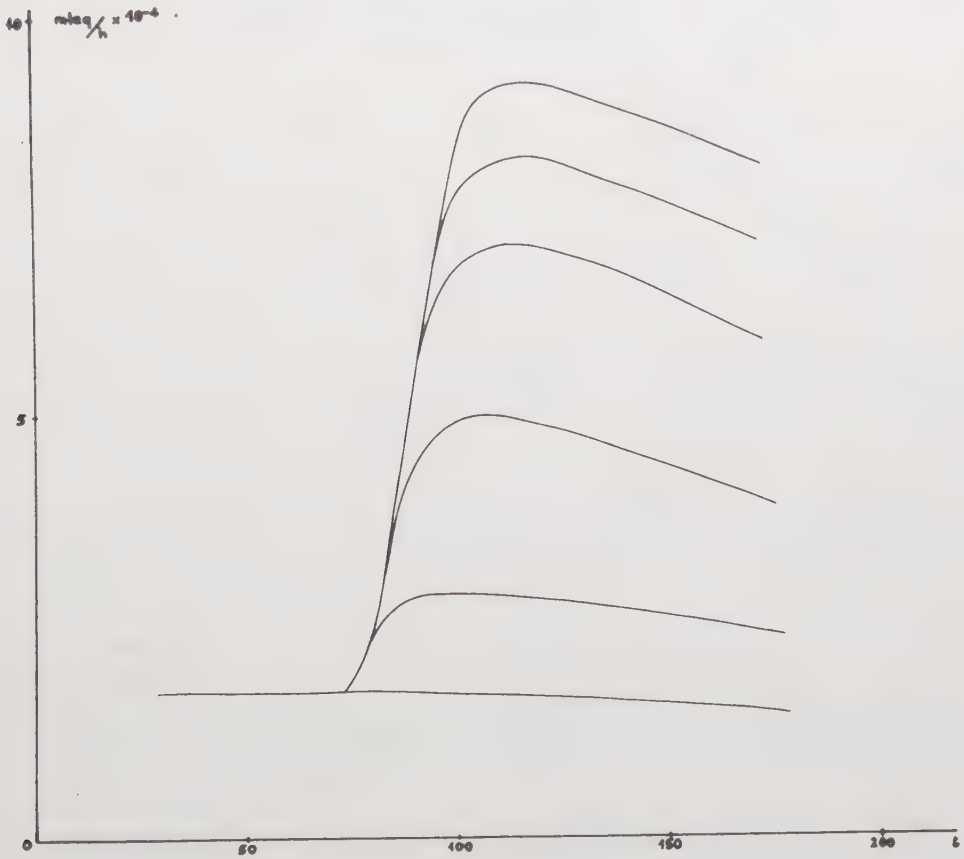

Figure III$_7$

Variation de la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode en fonction du temps.

S' si au cours de l'électrolyse on élève la d.d.c. de polarisation, la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode augmente, cette vitesse de passage ou "débit" est supérieure à celle que l'on obtient sans modifier la densité de courant de polarisation, pendant le même temps d'électrolyse. enfin la différence est d'autant plus grande que l'écart entre la d.d.c. de polarisation initiale et finale est plus accentué.

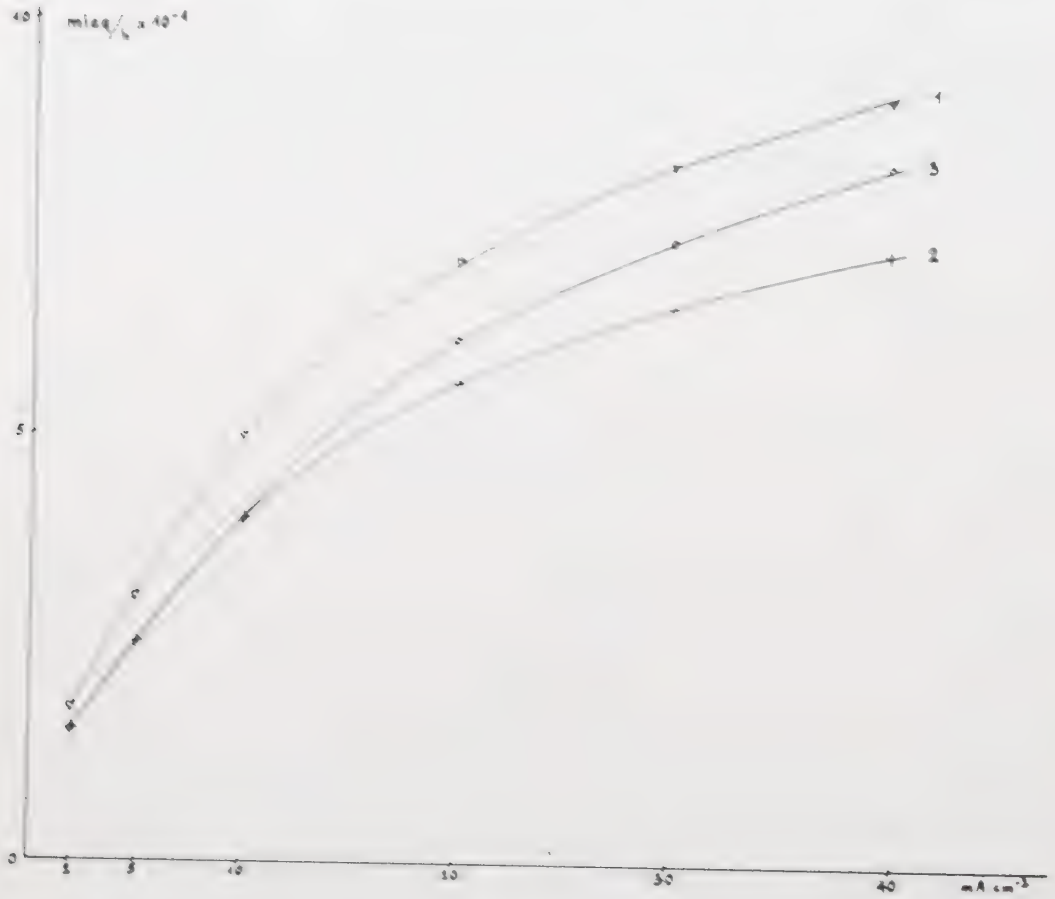

Figure III8

Vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode en fonction de la densité de courant.

Courbe 1 : vitesse de passage aux densités de courant indiquées, obtenues après 70 h d'électrolyse.

Courbe 2 : vitesse de passage aux densités de courant indiquées après 170 h d'électrolyse.

Courbe 3 : vitesse de passage obtenue après 170 h d'électrolyse en passant dans la même expérience de la densité de courant d'électrolyse initiale de 2 mA cm^{-2} à la densité de courant indiquée.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES INHIBITEURS DE LA RÉACTION DE RECOMBINAISON DES ATOMES D'HYDROGÈNE SUR LA PÉNÉTRATION DE L'HYDROGÈNE DANS LES CATHODES DE PLATINE

A — GÉNÉRALITÉS

Avant d'entreprendre l'étude de l'action des inhibiteurs sur le phénomène, il convient de rappeler la terminologie utilisée (37).

Un "poison" est un type d'impureté présente dans la réaction qui réduit l'action catalytique, la stabilité ou la sélectivité de la réaction.

Un "inhibiteur" est la substance ajoutée en petite quantité qui produit sur le processus un effet semblable à celui des poisons. Ainsi l'arsenic contenu sous forme d'impuretés dans les réactifs employés est un poison, tandis que le même arsenic ajouté en faible quantité à la même réaction est un inhibiteur.

Un "promoteur" (de définition plus difficile) est : "une substance ajoutée en petite quantité qui, par elle-même n'exerce qu'une faible influence, mais dont la présence améliore l'activité, la stabilité ou la sélectivité de la réaction considérée". Elle a donc une action opposée à celle de l'inhibiteur.

Certains éléments des groupes V et VI du système périodique (38) comme P, As, Sb, S, Se, Te, agissent comme inhibiteurs dans les réactions de recombinaison de l'hydrogène.

Certains éléments des groupes IV et VII du système périodique se comportent aussi comme des inhibiteurs. BONNEMAY (39) a étudié l'effet du Pb et du Cl sur des cathodes de Pt platiné.

Ces éléments présentent également la propriété d'augmenter la pénétration de l'hydrogène dans les métaux. Il en résulte donc que les inhibiteurs de la réaction de combinaison sont des promoteurs de la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes. Le cas du fer, du nickel et des aciers a été étudié entre autres, au cours de la polarisation cathodique ou du processus de "pickling" par ALEXEEV et POLOUKAROV (40) et BAUKLOH et ZIMMERMANN(41). La capacité des promoteurs de pénétration n'est pas la même pour tous ces éléments. SMIALOWSKI et SZKLARSKA-SMIALOWSKA (42) ont rangé les promoteurs par ordre décroissant de capacité : P, S, As, Se, Sb, Te, Bi, dans le cas des cathodes de fer. LE BOUCHER (43) a étudié d'une façon approfondie l'effet de l'hydrogène sulfuré sur le dégagement cathodique de l'hydrogène sur le fer. L'effet de l'arsenic sur l'occlu-

sion cathodique de l'hydrogène dans le cas du fer a été abordé par SMIALOWSKI et SZKLARSKA-SMIALOWSKA (44). L'effet de l'inhibiteur arsenic sur la pénétration de l'hydrogène obtenu par voie électrolytique dans le cas des cathodes de Pd a été étudié par SCHULDINER et BOARD (45) qui ont également abordé incidemment le cas du platine. Ils ont mis en évidence la pénétration de l'hydrogène dans la cathode de platine, seulement dans le cas d'empoisonnement de la cathode par l'arsenic. Mais ils n'ont pas pu mettre en évidence ladite pénétration dans le cas de cathodes non empoisonnées, malgré un temps d'électrolyse de 5 heures.

Comme notre but est que l'inhibiteur se dépose sur la cathode, et étant donné les conditions de pH dans lesquelles nous travaillons, notre choix s'est porté, parmi les inhibiteurs cités plus haut, sur l'arsenic. Nous avons procédé de la manière suivante : nous avons étudié l'effet de l'addition d'une quantité fixe d'inhibiteur à la solution à une d.d.c. de polarisation donnée. L'information recueillie dans ces expériences nous a conduit à effectuer deux séries d'expériences, l'une pour déterminer l'influence de la quantité d'inhibiteur ajoutée et l'autre pour étudier l'effet de la variation de la densité de courant.

Les résultats obtenus nous indiquent une élévation marquée de la vitesse de passage. En effet, lorsqu'on ajoute l'inhibiteur, la vitesse de passage obtenue est trois fois plus élevée que la vitesse de passage obtenue avant d'ajouter l'inhibiteur : par exemple, de $7,2 \times 10^{-4}$ à $22,1 \times 10^{-4}$ pour une d.d.c. de polarisation de 20 mA/cm² et une cathode d'une épaisseur de 1 100 mm.

B — PREMIÈRES EXPERIENCES

Pour étudier l'effet de la présence d'inhibiteurs dans le compartiment de l'électrolyse et par là-même sur la face de l'électrode que nous appelons de polarisation, sur la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode, nous pouvions utiliser deux méthodes. La première consiste à ajouter l'inhibiteur avant de commencer l'électrolyse et à effectuer les mesures comme nous l'avons indiqué. Dans la seconde méthode, on commence l'électrolyse sans ajouter l'inhibiteur, on effectue les premières mesures et l'on détermine ainsi la vitesse de passage avec la cathode propre ; immédiatement après la troisième mesure (c'est-à-dire après environ 70 heures d'électrolyse), on ajoute l'inhibiteur et on continue la manipulation, en effectuant normalement les mesures suivantes.

L'inconvénient de la première méthode est qu'elle implique la comparaison de résultats obtenus avec ou sans inhibiteurs sur des cathodes nécessairement différentes. Dans des conditions expérimentales identiques pour les deux séries de mesures, elle donne des résultats légèrement dispersés. Cette dispersion étant dûe à la non-identité des surfaces des cathodes utilisées.

La seconde méthode présente l'avantage d'opérer avec la même électrode : la vitesse de passage avant et après l'addition de l'inhibiteur est donc obtenue sur la même cathode, ce qui permet l'élimination de la dispersion légère, mais réelle des résultats précédemment obtenus. Nous avons pour cette raison utilisé la seconde méthode.

Dans toutes les opérations, nous avons ajouté l'inhibiteur immédiatement après la troisième mesure. Les mesures suivantes ont été effectuées aux mêmes intervalles de temps (24 ou 48 heures). Dans certaines expériences, on a réduit les intervalles par suite de l'augmentation de la pénétration de l'hydrogène et donc, de la vitesse de passage.

Au cours de chaque manipulation, la densité de courant de polarisation a été maintenue constante. On peut remarquer qu'immédiatement après avoir ajouté l'inhibiteur (dans le cas de l'arsenic, le phénomène est très net), la d.d.c. de polarisation diminue, ce qui indique l'apparition dans le compartiment de polarisation d'une résistance au passage du courant de polarisation.

La présence d'inhibiteurs élève la surtension de dépôt de l'hydrogène (46). La présence d'un autre ion qui peut se décharger simultanément avec l'hydrogène peut faire apparaître une force contre-électromotrice de concentration. Quelle que soit la cause de l'augmentation de la résistance du compartiment de polarisation, f.c.e.m. de concentration ou surtension de dépôt, ou les deux à la fois, nous avons rétabli la d.d.c. de polarisation à sa valeur initiale. Si on n'opère pas ainsi, les résultats ne sont pas sensiblement altérés : le phénomène se produit, mais légèrement atténué. Ainsi le maximum de vitesse de passage dont nous parlerons plus loin sera légèrement inférieur. Dans toutes les expériences que nous réaliserons, nous maintiendrons donc toujours la d.d.c. de polarisation à sa valeur initiale.

Nous devons indiquer que lorsqu'on ajoute certains inhibiteurs, par exemple l'As, ils se déposent sur la cathode, en même temps que l'hydrogène, ce qui fait qu'à la même densité de courant, le nombre d'ions hydrogène qui se dépose par unité de temps est moindre. C'est-à-dire que ce qu'on appelle l'efficacité du courant (47) par rapport à l'hydrogène diminue. Nous soulignons ce fait en tenant compte des résultats obtenus qui indiquent une élévation importante de la pénétration de l'hydrogène dans la cathode sous l'effet des inhibiteurs.

Dans toutes les expériences décrites dans ce chapitre, nous avons employé des cathodes de Pt de 1/100 mm d'épaisseur.

Nous avons étudié l'effet de l'arsenic. Dans ce but, nous avons préparé une solution 0,1 N d'arsenic, à partir de l'anhydride arsénieux $As_2 O_3$, par le procédé classique de dissolution d'anhydride arsénieux dans la soude concentrée, ensuite diluée, et finalement neutralisée par l'acide sulfurique (48). Nous mesurons les quantités ajoutées en gouttes ; chaque goutte équivaut à 1/25 ml. Avec la concentration employée (1/10 N) une goutte contient environ 8×10^{17} atomes d'arsenic. La surface de la cathode étant de 1 cm^2, et le

tient environ 8×10^{17} atomes d'arsenic. La surface de la cathode étant de 1 cm^2, et le rayon atomique de l'atome d'arsenic étant de 1,39 A° (49), il faut environ 10^{16} atomes d'arsenic pour former une couche monoatomique d'arsenic sur la cathode ; ce qui nous indique que nous avons dans une goutte une quantité suffisante pour former approximativement 80 couches monoatomiques. Dans les premières expériences, nous avons employé 15 gouttes de la solution 0,1 N d'arsenite ; ce qui représente une quantité suffisante pour former environ mille couches monoatomiques d'arsenic sur la cathode.

Dans les premières mesures, nous avons appliqué exclusivement la densité de courant de polarisation de 20 mA/cm^2 .

Les résultats obtenus indiquent une augmentation notable de la pénétration dûe à la présence d'arsenic. La vitesse de passage est triplée. Le graphique IV-1 groupe les résultats de l'une des manipulations réalisées. En ordonnées, la quantité d'hydrogène qui a traversé la cathode. En abscisses le temps d'électrolyse. Dans le graphique IV-2, on représente la variation de la vitesse de passage de l'hydrogène en fonction du temps à travers la cathode, pour la même manipulation. Si nous comparons ces graphiques avec les courbes correspondantes à la même d.d.c. de polarisation des graphiques III-2 et III-3, nous voyons que la présence d'arsenic a produit une augmentation de la quantité d'hydrogène qui a traversé la cathode (et naturellement de la quantité d'hydrogène qui y pénètre). Dans le graphique IV-2 (comme dans le IV-1), la courbe nous indique qu'en ajoutant l'inhibiteur, la vitesse de passage ou "débit" augmente, jusqu'à un maximum à partir duquel la vitesse de passage diminue jusqu'à un palier pratiquement horizontal (au moins dans les limites de la durée des expériences, soit environ 240 heures).

Si nous faisons abstraction pour l'instant de la variation de la vitesse pendant les 20 ou 24 premières heures, pour les raisons que nous avons indiquées dans le chapitre III, nous pouvons observer dans la courbe du graphique IV-2 les étapes suivantes :

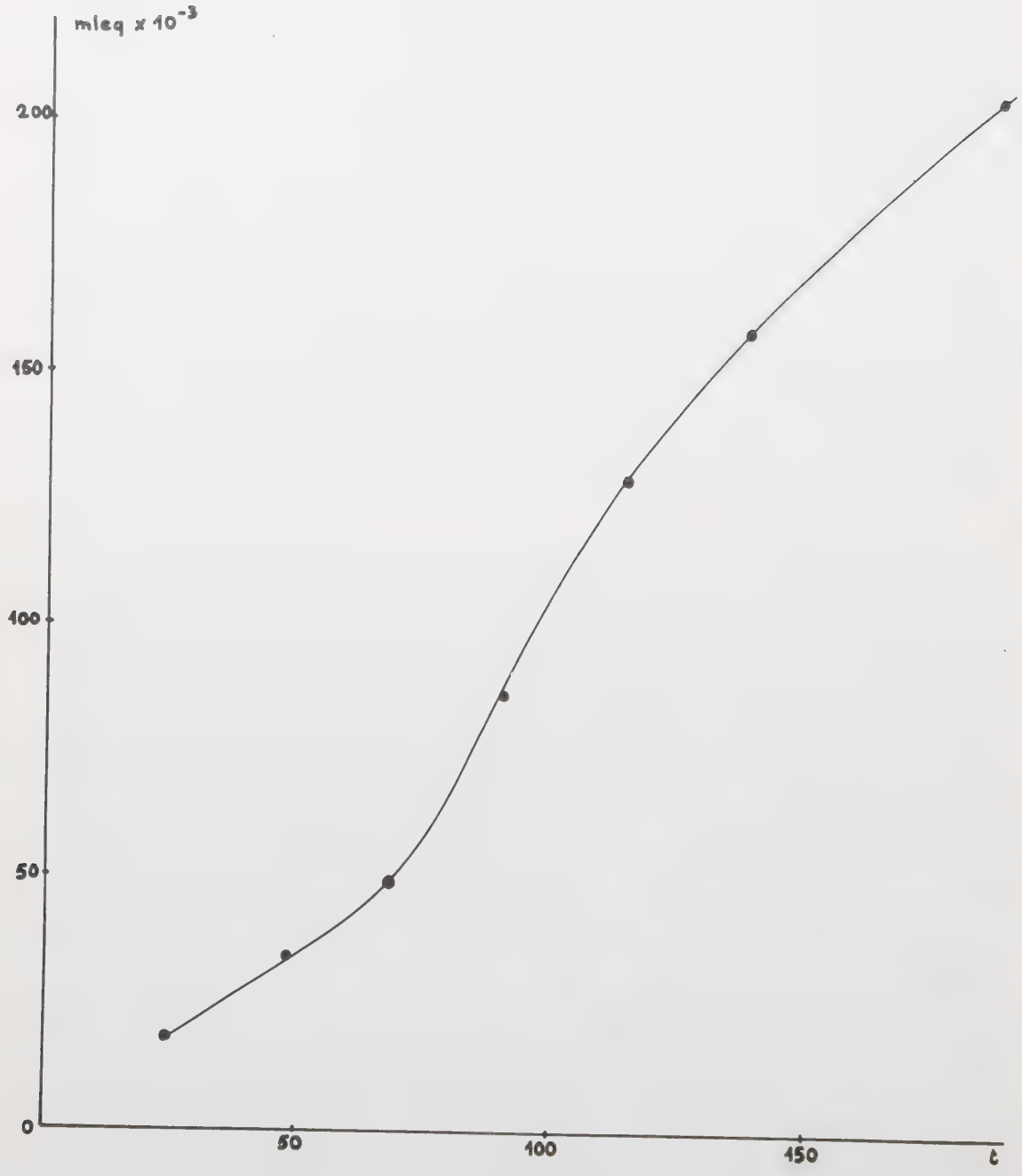

Figure IV_1

Quantité d'hydrogène qui traverse la cathode en fonction du temps, exprimé en heures, quand on ajoute de l'arsenic immédiatement après la troisième mesure.
(20 mA cm^{-2} , épaisseur 10^{-2} mm).

1) un palier horizontal qui correspond à la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode entre la 24e heure et la 72e heure, de l'électrode sans inhibiteur, à la J de l'électrolyse indiquée ;

2) une élévation de la vitesse de passage à partir d'un certain instant (que l'on déterminera ultérieurement) après l'addition de l'inhibiteur (dans ce cas, 15 gouttes de la solution 0,1 N d'arsenite) jusqu'à une valeur maximum ;

3) à partir du maximum, la vitesse de passage ou "débit" décroît jusqu'à un palier pratiquement horizontal ; et

4) le palier horizontal jusqu'à la fin de l'expérience.

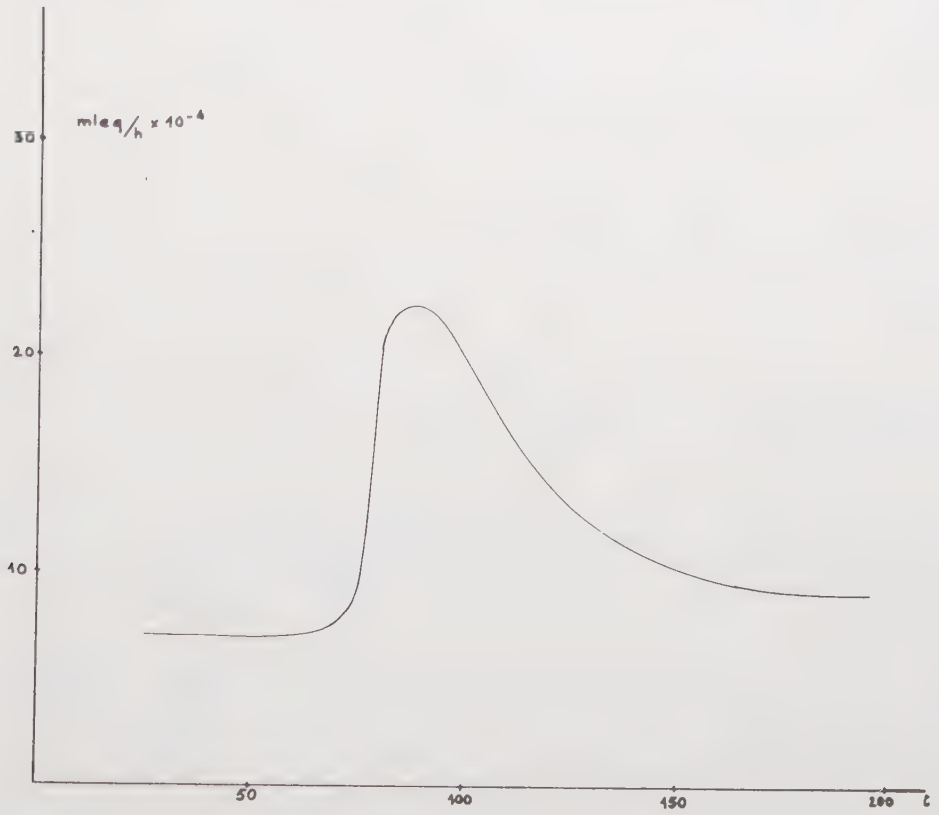

Figure IV$_2$

Variation de la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode en fonction du temps, exprimé en heures, quand on ajoute de l'arsenic après la troisième mesure. (20 mA cm^{-2} , épaisseur 10^{-2} mm).

La seconde partie de la courbe s'explique par l'action de l'inhibiteur qui augmente la pénétration de l'hydrogène dans la cathode (quel que soit le mécanisme envisagé pour expliquer le phénomène, problème que nous n'abordons pas ici). On comprend qu'elle atteigne un maximum, qu'elle devrait conserver ; toutefois, nous constatons qu'elle ne s'y main-

tient pas et que la vitesse de passage diminue (3° portion de la courbe). Si l'inhibiteur est responsable de l'augmentation de la pénétration, donc de la vitesse de passage, sa disparition progressive devrait entraîner une atténuation de l'effet. Or le dépôt simultané d'arsenic et d'hydrogène donne lieu à la formation AsH_3 volatile (sur le problème du dépôt, on peut consulter SAND. Electrochemistry and Electrochemical Analysis. London . (traduction espagnole 1951) et TORRANCE.(Analyst 63, 104, 1938), que l'on a pu détecter expérimentalement. Dans ce but, on a, selon le procédé de GUTZEIT et de FLEITMAN, adjoint à l'extrémité du tube de sortie des gaz du compartiment de polarisation un tube de verre contenant un papier imbibé d'une solution de nitrate d'argent à 50% et un morceau de coton humecté avec une solution d'acétate de plomb, puis séché, afin d'éliminer le SH_2 qui aurait pu se former à partir des impuretés des produits employés. L'apparition de taches jaunes qui deviennent noires (50) prouve la présence dans les gaz dégagés H_2 et O_2 , de AsH_3 . C'est donc la formation de AsH_3 qui implique l'élimination progressive de l'inhibiteur et explique la diminution de la vitesse de passage, une fois le maximum atteint.

La présence de l'arsenic donne lieu à deux réactions principales :

1) le dépôt d'arsenic trivalent de la solution sur l'électrode, selon la réaction suivante :

$$H\,As\,O_3 + 3\,e^- + 3\,H^+ \longrightarrow As_{(c)} + 2\,H_2\,o \qquad (I)$$

$As_{(c)}$ étant l'As métallique sur la cathode.

2) la réduction de l'arsenic déposé sur la cathode par l'hydrogène produit sur la même cathode :

$$As_{(c)} + 3\,H \longrightarrow As\,H_3\uparrow \qquad (II)$$

Les réactions (I) et (II) sont sans doute le résultat d'une série de réactions partielles (51) (52). Dans notre travail, nous ne retiendrons que les réactions indiquées, qui suffisent à notre raisonnement.

La présence d'arsenic sur la cathode élève la surtension de dépôt de l'hydrogène sur la cathode et le pouvoir réducteur de l'hydrogène déposé. Ainsi donc, le pouvoir réducteur de l'hydrogène augmente avec la présence de l'arsenic, augmentation qui conduit à une élévation de la vitesse de la réaction (2), ce qui amène l'élimination de l'agent producteur de l'élévation de la surtension, conformément au principe de LE CHATELIER.

A partir de ces considérations, nous pouvons, dans une première approximation, expliquer qualitativement l'aspect de la courbe du graphique IV-2 (et par conséquent du graphique IV-1). L'inhibiteur As commence par se déposer sur la cathode, la pénétration de l'hydrogène augmente ainsi que la vitesse de passage. Mais le dépôt d'arsenic sur la cathode élève la surtension de dépôt de l'hydrogène et son pouvoir réducteur, en augmentant la vitesse de la réaction (I), ce qui conduit à une accélération de l'élimination de l'arsenic déposé sur la cathode pendant la réaction (II) : l'arsenic continue donc à se déposer sur la cathode, jusqu'à épuisement dans la solution de l'arsenic ajouté. A ce moment, la réaction (I) cesse, pendant que la réaction (II) continue à éliminer l'arsenic de la cathode. Cette disparition de l'arsenic de la surface de la cathode, côté polarisation, implique une diminution de la pénétration de l'hydrogène à travers la cathode, c'est ce que le graphique (IV-2) nous permet de constater. Le palier horizontal peut s'expliquer par la disparition totale de l'arsenic de la surface de la cathode ; on aura atteint alors une vitesse équivalente à celle que l'on obtiendra pendant une électrolyse de même durée sans inhibiteur. Pour savoir s'il en est ainsi, il nous suffit de comparer une courbe de vitesse de passage-temps dans laquelle on aura ajouté un inhibiteur, avec une autre, effectuée sans inhibiteur, et dans les mêmes conditions. Dans la figure IV-3 (a), (b), on effectue cette comparaison ; nous y constatons que le décalage entre les deux courbes, après 240 heures d'électrolyse, est important, d'où il s'ensuit que la vitesse de passage la plus élevée, dans la courbe représentative de l'expérience avec inhibiteur, est dûe à la présence de traces d'arsenic (traces qui ont été détectées à la fin de l'électrolyse sur la cathode, au moyen d'un essai

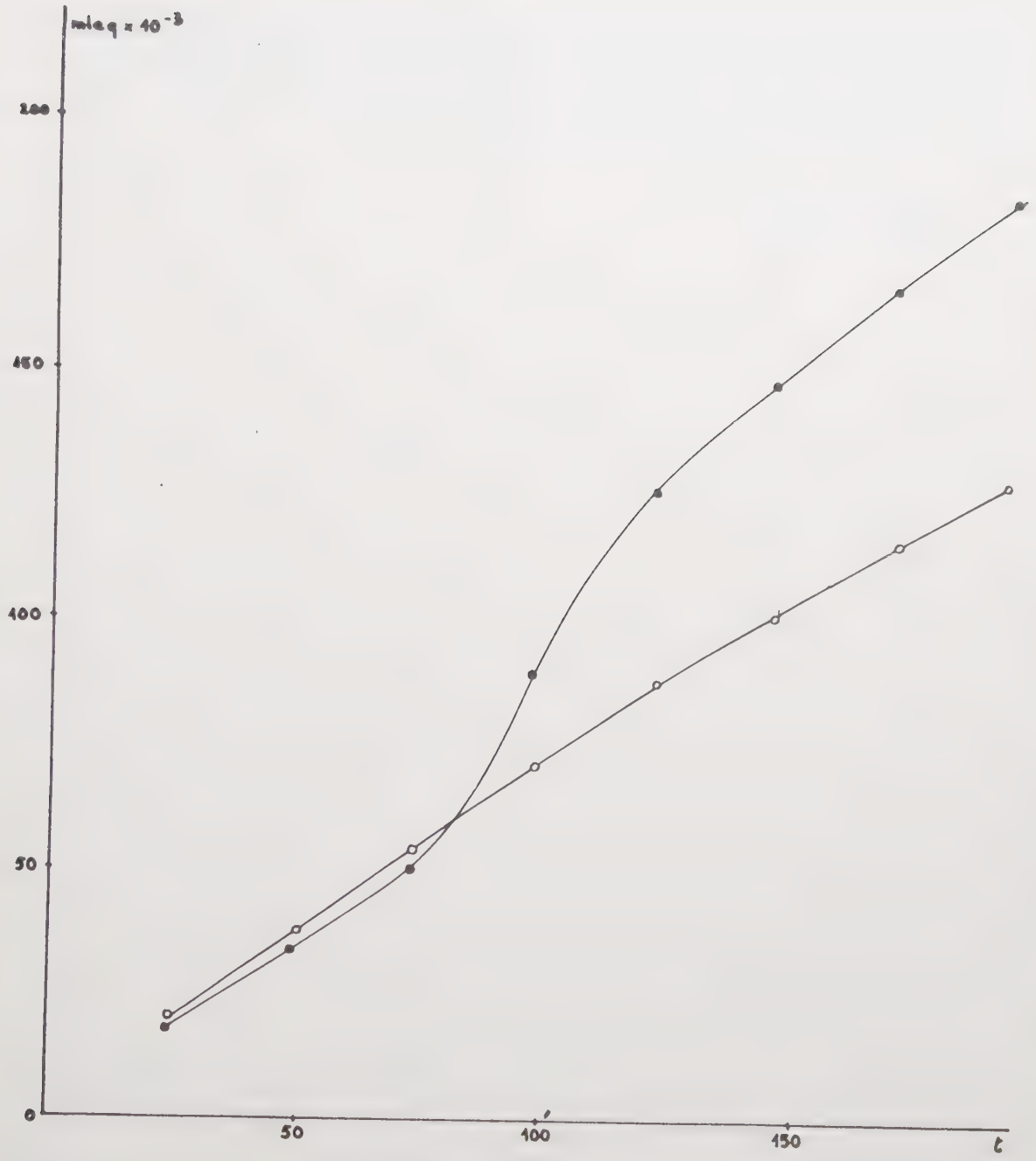

Figure IV$_{3a}$

Comparaison entre la quantité d'hydrogène qui traverse la cathode à 20 mA cm^{-2} pour une épaisseur de 10^{-2} mm (courbe de cercles) et la quantité d'hydrogène qui traverse la cathode pour la même densité de courant et la même épaisseur quand on ajoute de l'arsenic immédiatement après la troisième mesure (courbe de points pleins). En fonction du temps exprimé en heures.

de GUTZEIT, en employant du nitrate d'argent comme réactif: limite de sensibilité 10 p. p.m.). La présence de cet arsenic qui n'a pas été transformé en AsH_3 peut se justifier en partie par la variété des sites qu'offre la surface de la cathode. Pour l'instant, nous nous bornerons à cette interprétation: nous y reviendrons ultérieurement, en tenant compte de l'ensemble des expériences réalisées dans le cadre de notre étude.

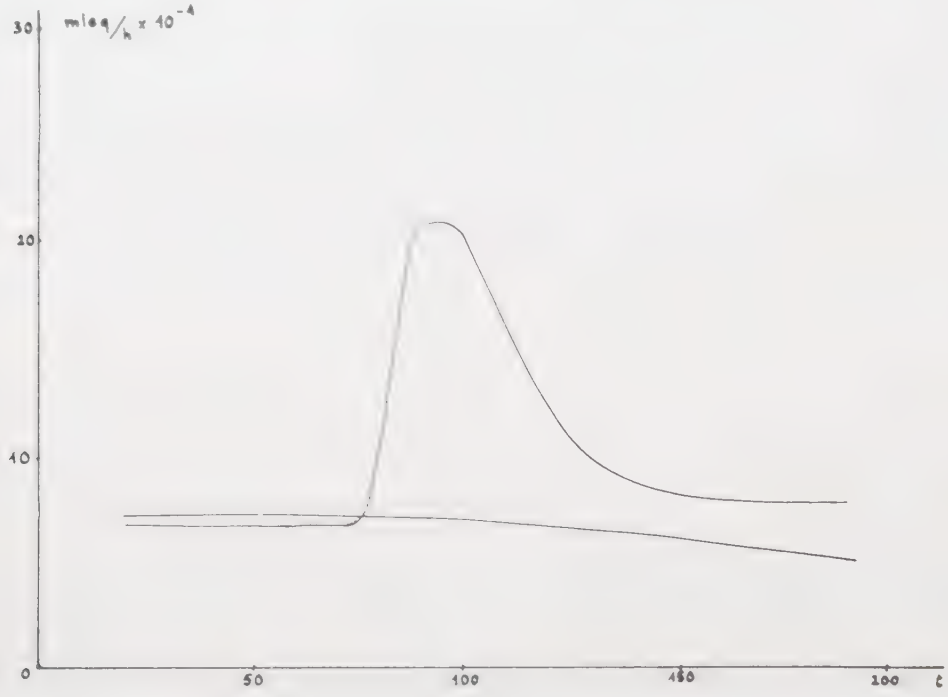

Figure IV_{3b}

Variation de la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode dans les mêmes conditions que la figure IV_{3a}

Aux fins de vérifications de cette interprétation qualitative, nous avons effectué deux séries d'expériences en faisant varier systématiquement : 1° la quantité d'inhibiteur ajouté, et, 2° la densité de courant de polarisation.

C — INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'INHIBITEUR AJOUTÉ

Nous avons effectué une série d'expériences, à une densité de courant de polarisation de (20 mA/cm), dans lesquelles la seule variable était la quantité d'arsenic ajouté (1, 3, 5, 10, 15, 20, 30 et 40 gouttes). Les résultats de ces expériences figurent dans les graphiques IV-4, IV-5 et IV-6.

On peut observer d'une part que la vitesse de passage maximum croît lorsque le nombre de gouttes d'inhibiteur ajoutées augmente; et d'autre part, qu'à partir de l'addition de 15 gouttes, la vitesse de passage maximum reste constante, et ceci d'autant plus longtemps que la quantité d'arsenic ajoutée est plus grande.

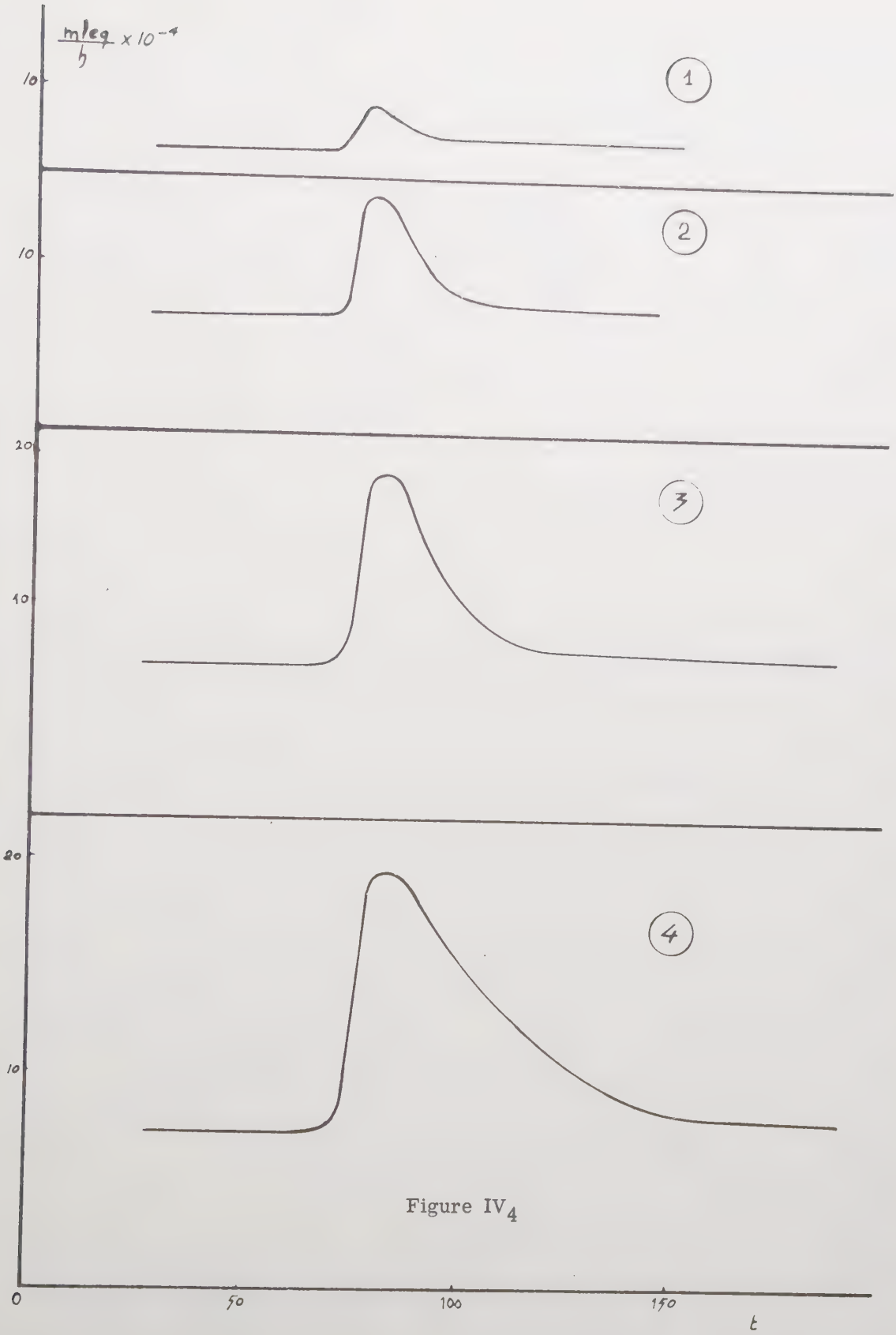

Figure IV_4

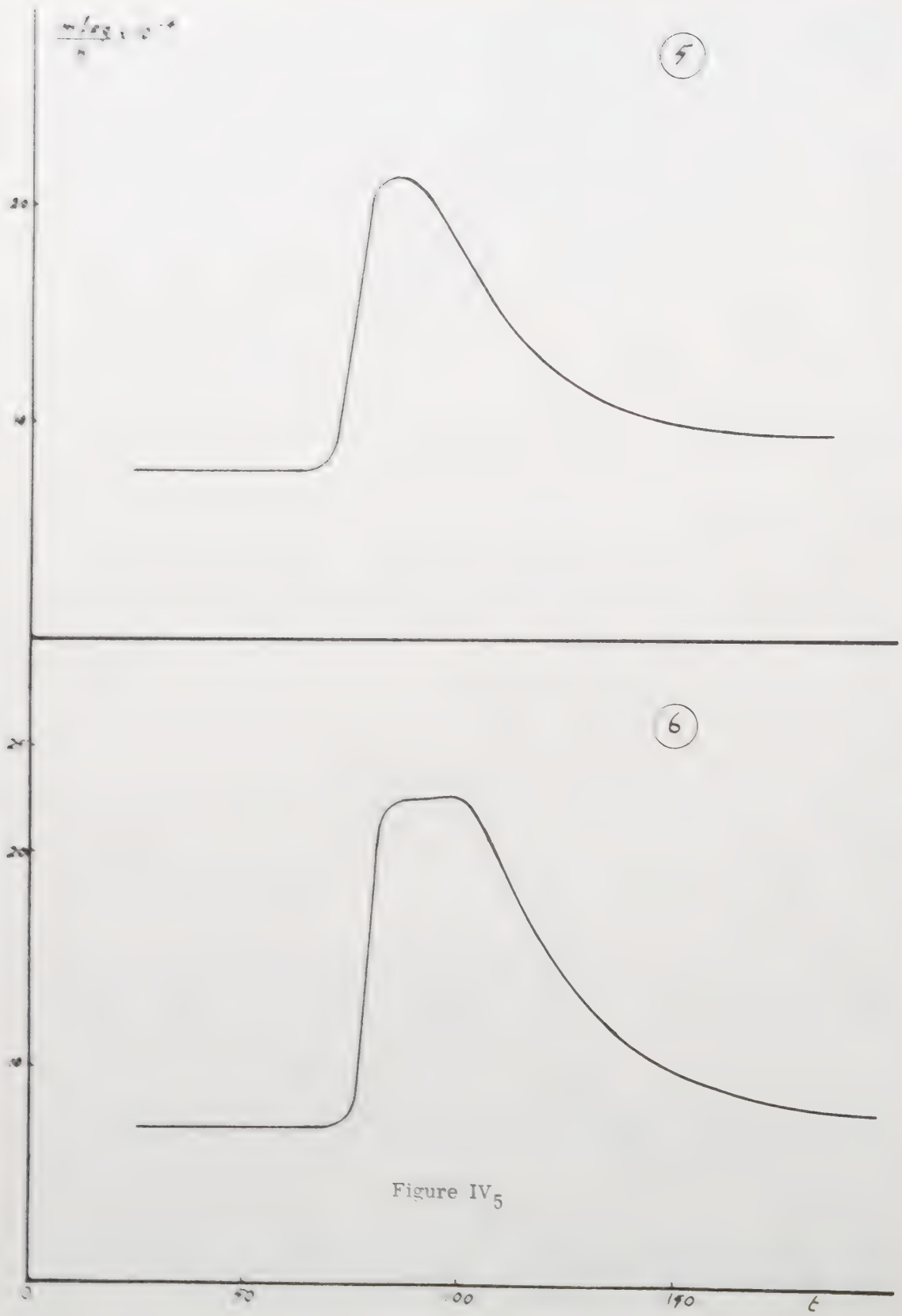

Figure IV_5

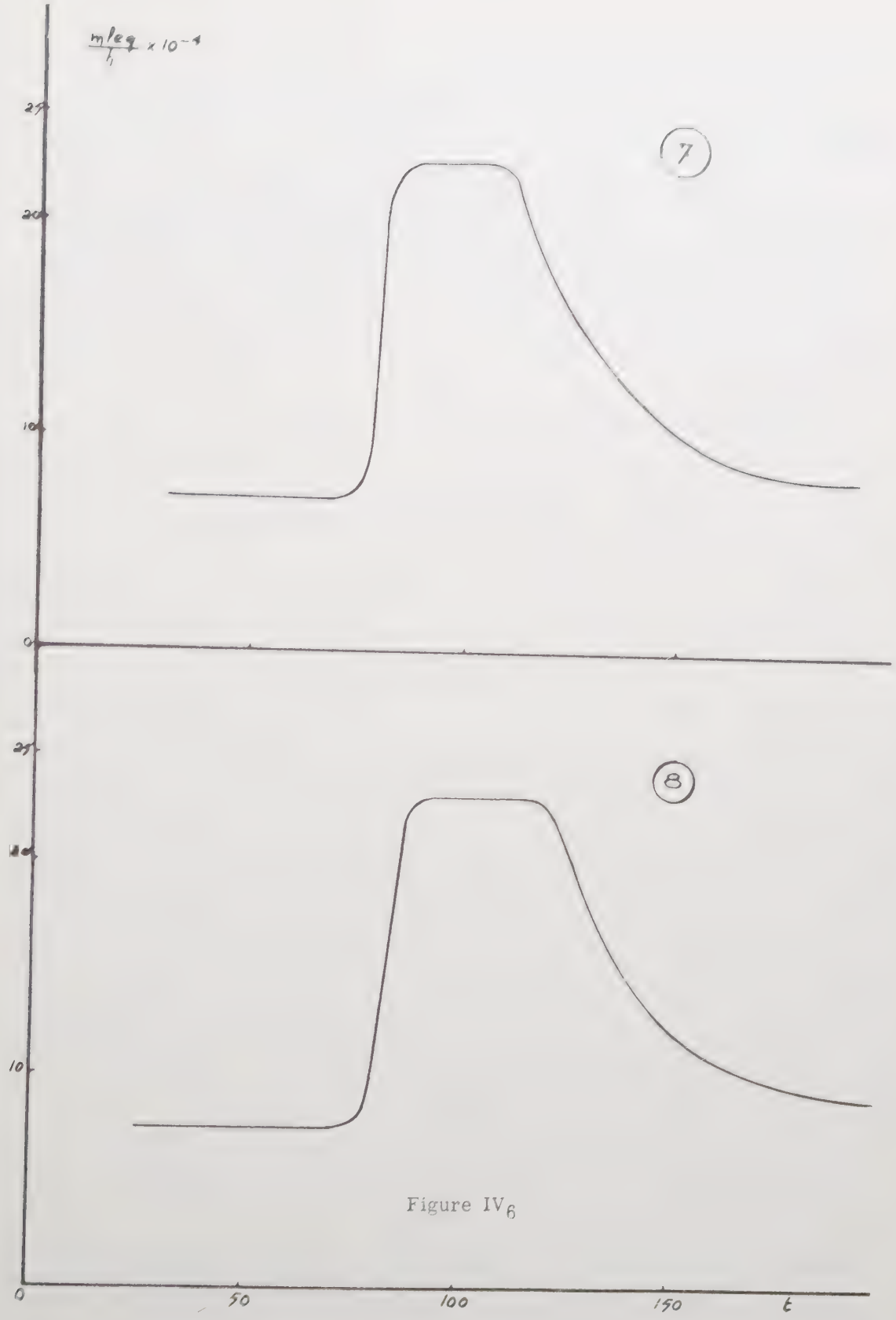

Figure IV$_6$

Légende des figures IV_4 , IV_5 , IV_6 .

Vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode en fonction du temps quand on ajoute différentes quantités de solution d'arsenic, en fonction du temps.

1 — Variation de la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode quand on ajoute une goutte de solution d'arsenic 0,1 N, en fonction du temps.

2 — Variation de la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode quand on ajoute trois gouttes de solution d'arsenic 0,1 N, en fonction du temps.

3 — 5 gouttes de solution d'arsenic 0,1 N

4 — 10 gouttes de solution d'arsenic 0,1 N

5 — 15 gouttes de solution d'arsenic 0,1 N

6 — 20 gouttes de solution d'arsenic 0,1 N

7 — 30 gouttes de solution d'arsenic 0,1 N

8 — 40 gouttes de solution d'arsenic 0,1 N

Pour des cathodes d'une épaisseur de 10^{-2} mm et à une densité de courant de 20 mA cm^{-2}.

Cette série de manipulations met en évidence deux phénomènes :

1) l'élévation du maximum en fonction du nombre de gouttes ajoutées, et

2) l'existence d'un palier maximum à partir de 15 gouttes, palier d'autant plus long que la quantité d'inhibiteur ajoutée est plus grande. Les graphiques illustrent les deux phénomènes.

On peut expliquer ces deux phénomènes de la manière suivante : la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode est fonction de l'arsenic déposé sur celle-ci. Mais la quantité d'arsenic déposée sur la cathode est réglée par les réactions (1) et (2). Si nous ajoutons une faible quantité d'arsenic, le temps pendant lequel la réaction (1) se produit sera court. (Elle cesse quand l'As ajouté est épuisé dans la solution). Par contre la réaction (2) continuera jusqu'à élimination de l'As déposé sur la cathode. En bref, le temps pendant lequel la cathode reste contaminée est une fonction de la quantité d'As ajoutée à la solution.

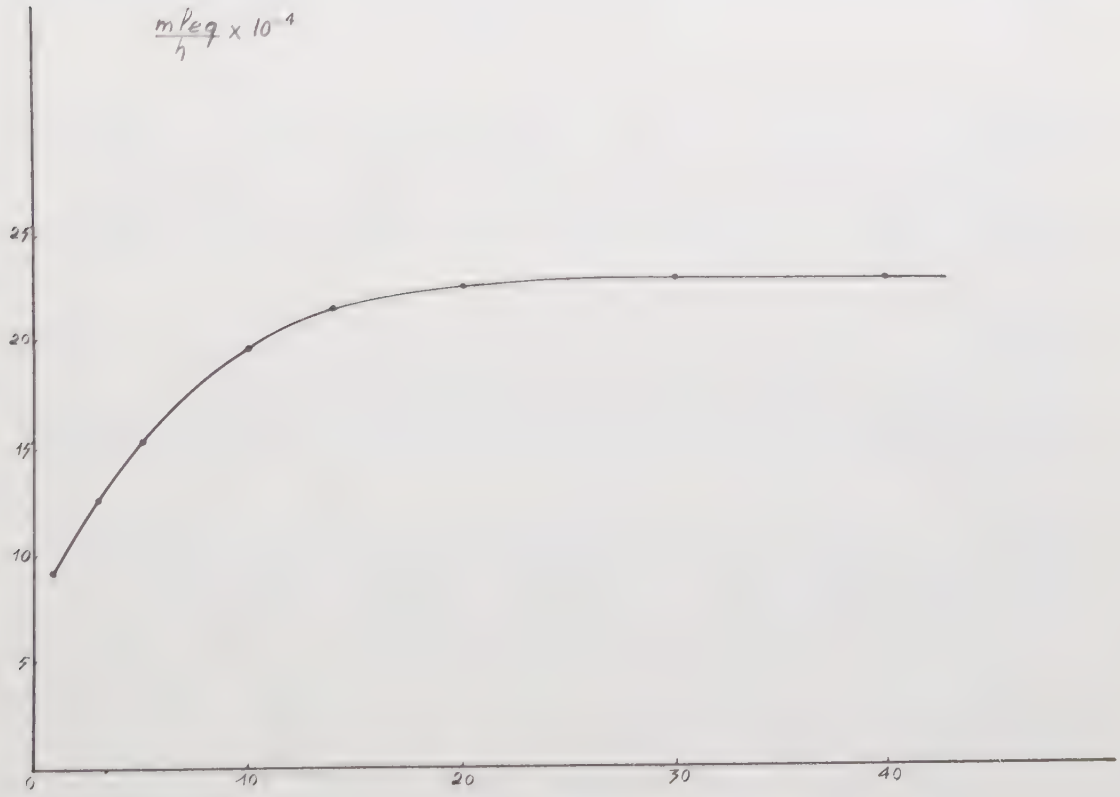

Figure IV7

Vitesse maximum de passage de l'hydrogène à travers la cathode en fonction du nombre de gouttes de solution d'arsenic 0,1 N ajoutées.

Selon ce qui précède, si petite que soit la quantité d'arsenic ajoutée, il devrait toujours apparaître un maximum (toujours le même) pour chaque d.d.c. de polarisation, de la vitesse de passage, maximum qui se prolongerait pendant un intervalle de temps qui serait

fonction de la quantité d'arsenic ajoutée. Pourtant, dans les graphiques que nous obtenons, le maximum de vitesse de passage n'est atteint qu'à partir d'une quantité minimum (15 gouttes) d'arsenic ajouté, et à partir de cette quantité, le phénomène se produit comme on l'a indiqué. Ce fait s'explique de la façon suivante : le dépôt d'arsenic se produit sur la face côté polarisation et ses effets doivent se faire sentir très rapidement ; mais pour être détectés dans le compartiment de diffusion, il faut qu'ils traversent l'épaisseur de la cathode (1/100 mm dans toutes les expériences de ces séries). Les effets arrivent donc amortis par l'épaisseur de la cathode à la face de diffusion. En plus de l'amortissement des effets dus à l'épaisseur, il ne faut pas oublier que les vitesses de passage obtenues (calculées directement ou graphiquement) sont des vitesses moyennes, qui sont affectées d'un coefficient d'indétermination d'autant plus grand que la vitesse de passage est plus petite. C'est pourquoi, dans les graphiques IV-4, l'altération dûe à une goutte n'apparaît que peu, tandis que, dans les graphiques suivants, les variations de la courbe sont plus nettes, car la quantité d'hydrogène qui traverse la cathode par unité de temps acquiert des valeurs permettant de rapprocher les mesures.

On retire donc de cette série de mesures relatives à l'influence des inhibiteurs cathalytiques sur la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes une information supplémentaire, qui concorde avec les résultats déjà obtenus au sujet de l'influence de l'épaisseur des cathodes sur la vitesse de passage de l'hydrogène à travers celles-ci.

L'ensemble des expériences effectuées nous permet donc de tirer les conclusions partielles suivantes :

1) La présence d'inhibiteur As de la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène augmente la pénétration de l'hydrogène dans la cathode, en se comportant vis-à-vis de la pénétration comme un promoteur.

2) L'effet croît avec la d.d.c. appliquée et la fonction qui lie l'effet à la d.d.c. n'est pas linéaire.

3) l'effet diminue au cours de l'électrolyse, cette diminution étant dûe à la diminution progressive de l'arsenic déposé. L'arsenic déposé sur la cathode est donc responsable de l'augmentation de la pénétration de l'hydrogène dans la cathode.

4) Au bout d'un temps relativement long, la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode se stabilise et cette vitesse de passage est plus élevée que celle que l'on obtient au cours d'une électrolyse de même durée, à même d.d.c. de polarisation, mais à laquelle on n'ajoute pas d'arsenic. Cette vitesse plus élevée s'explique par la présence de traces d'arsenic sur la cathode.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE L'ÉTAT DE LA SURFACE DE LA CATHODE SUR LA PÉNÉTRATION DE L'HYDROGÈNE DANS CELLE-CI.

L'état de la surface joue un rôle dans la pénétration de l'hydrogène dans les métaux. SMITHELLS et RANSLEY (53) ont montré son importance à partir de gaz à température et pression peu élevées. GUNTHERSCHULZE et ses collaborateurs (54) ont étudié le rôle de la surface dans la perméabilité des métaux à l'hydrogène produit par décharge électrique.. BETZ (55) a fait une démonstration expérimentale de la relation entre état de surface et perméabilité des métaux dans le cas de l'hydrogène produit par décharge électrique.

Dans le cas de pénétration dans la cathode de l'hydrogène produit par voie électrolytique, DUFLOT (56) a constaté que plus la cathode est rugueuse, plus la pénétration est faible. G. et E. DARMOIS citent (57) l'expérience suivante : "une cathode cylindrique creuse se trouve dans une solution de NO_3K additionnée d'acide acétique 1/2 N. Pour une densité de courant de 0,8 A/cm^2, 0,515 cm^3 d'hydrogène traverse la cathode en un quart d'heure. On ajoute alors à la solution un peu de chlorure de platine ; le platine se dépose en noir de platine sur la cathode ; et instantanément, la diffusion d'hydrogène cesse".

Nous avons donc étudié l'effet de l'état de la surface sur la pénétration de l'hydrogène dans le platine en employant la méthode que nous avons mise au point.

Etant donné la faible épaisseur de nos cathodes, il nous est interdit d'essayer d'obtenir des surfaces rugueuses par grattage, procédé qui aurait provoqué des perforations et surtout des sillons qui altéreraient localement l'épaisseur de la cathode, perturbant ainsi les résultats obtenus. Nous nous sommes donc astreints à considérer deux cas extrêmes d'état de surface. Une surface "lisse" ou "propre" : la surface telle qu'elle est préparée suivant le traitement indiqué au chapitre II ; et une surface rugueuse obtenue par platinage (noir de platine) de la surface de polarisation de la cathode ; ce qui lui confère un caractère rugueux évident. On peut sans doute supposer que lorsqu'on platine la surface de la cathode, son épaisseur augmente, puisqu'il s'est formé une couche de noir de platine et il faudrait tenir compte de cette augmentation d'épaisseur. Les résultats prouvent que l'effet produit par la couche de noir de platine est différent de l'effet produit par une augmentation de l'épaisseur.

Nous avons procédé de la façon suivante : après la mise en marche du dispositif à une densité de courant de polarisation donnée, nous avons effectué deux mesures. Immédiatement après la deuxième mesure, nous avons ajouté 10 gouttes d'une solution constituée par une part en poids de chlorure de platine, 0,008 parties en poids d'acétate de plomb et 15 parties d'eau bidistillée (solution pour platinage) ; 24 heures après, on a effectué

une nouvelle mesure et les mesures postérieures ont été espacées pour obtenir des mesures du même ordre de précision que les mesures antérieures.

Nous avons toujours employé des cathodes d'une épaisseur de 1/100 mm. Les densités de courant employées ont été de : 5, 10, 20, 30, 40 mA/cm.

Une partie des résultats obtenus apparaît dans le tableau V-1.

TABLEAU V-1

2 mA cm^{-2}			5 mA cm^{-2}			10 mA cm^{-2}			20 mA cm^{-2}			30 mA cm^{-2}			40 mA cm^{-2}		
t	q	v	t	q	v	t	q	v	t	q	v	t	q	v	t	q	v
26	5,5	2,1	24	8,7	3,6	24	13,2	5,5	24	19,3	8,0	24	21,6	9,0	24	22,8	9,5
52	4,0	1,5	48	7,3	3,0	48	12,0	5,0	48	17,4	7,2	48	21,0	8,4	48	21,6	9,0
78	1,0	0,3	74	1,6	0,6	72	2,0	0,8	72	2,0	0,8	72	2,8	1,1	72	3,0	1,2
198	1,2	0,1	220	1,5	0,1	223	1,6	0,1	222	2,2	0,1	212	2,1	0,1	222	2,3	0,1
24	4,7	2,2	24	8,5	3,5	24	13,0	5,4	24	19,5	8,1	24	21,2	8,8	24	23,1	9,6
50	4,2	1,6	48	7,5	3,1	48	11,9	4,9	48	17,0	7,0	48	19,3	8,2	48	21,4	8,9
78	1,2	0,4	72	1,4	0,5	72	1,9	0,7	72	2,6	1,0	72	2,7	1,1	72	2,9	1,2
222	1,4	0,1	222	1,5	0,1	220	2,1	0,1	216	2,0	0,1	212	2,0	0,1	218	2,2	0,1

t = temps d'électrolyse en heures

q = quantité d'hydrogène exprimée en mleq x 10^{-3} qui traverse la cathode dans l'intervalle de temps considéré.

v = vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode exprimée en mleq/h x 10^{-4}

Dans ce tableau, nous pouvons observer que l'addition de la solution de platine est suivie d'une diminution très rapide de la vitesse de passage, ce qui indique que l'addition de chlorure de platine, et donc la formation d'une couche de noir de platine annule ou fait diminuer énormément la quandité d'hydrogène qui pénètre dans la cathode. Mais la diminution des "débits" n'est pas la même pour chaque J d'électrolyse appliquée ; ainsi, la vitesse de passage correspondant à la troisième mesure est 4 fois plus faible que la vitesse de passage correspondant à la deuxième mesure, dans le cas d'une J d'électrolyse de 2 mA/cm^2 ; tandis que dans le cas d'une J d'électrolyse de 40 mA/cm, le rapport est égal à 8. Cette différence s'explique en supposant qu'en platinant la cathode, la pénétration cesse, et qu'à partir de ce moment, l'hydrogène qui "sort" de la cathode par la face "diffusion" vient exclusivement du "vidage" de l'hydrogène contenu dans la cathode. D'autre part, le long intervalle entre la troisième et la quatrième mesure (dernière mesure des manipulations), environ 140 heures, nous a permis de détecter la présence de petites quantités d'hydrogène dans le compartiment que nous appelons de "diffusion". Ces petites quantités d'hydrogène détectées peuvent provenir du "vidage" de la cathode, puisque la vitesse de "vidage" diminue avec le temps et qu'au bout de 24 heures, la cathode pouvait ne s'être pas complètement vidée, et donc, les petites quantités d'hydrogène trouvées après

ce long intervalle (environ 140 heures) seraient les derniers résidus de l'hydrogène contenu dans la cathode. D'autre part, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre II, dans toutes les expériences on effectue un contrôle pour s'assurer que les cathodes ne sont pas perforées, et on constate que 24 heures après avoir coupé le J d'électrolyse, le passage de l'hydrogène à travers la cathode s'arrête pratiquement.

A titre de comparaison, nous avons effectué des séries d'expériences dans lesquelles, au lieu d'ajouter la solution de platine, nous avons interrompu le courant de polarisation; de cette façon, nous sommes sûrs qu'il n'y a pas de pénétration d'hydrogène dans la cathode.

Nous présentons quelques uns des résultats de ces expériences dans le tableau V-2.

TABLEAU V-2

2 mA cm^{-2}			5 mA cm^{-2}			10 mA cm^{-2}			20 mA cm^{-2}			30 mA cm^{-2}			40 mA cm^{-2}		
t	q	v	t	q	v	t	q	v	t	q	v	t	q	v	t	q	v
25	5,0	2,0	24	8,1	3,4	24	12,8	5,3	24	20,0	8,2	24	21,5	8,9	24	23,2	9,7
51	4,3	1,6	48	7,0	2,9	48	11,6	4,8	48	17,1	7,1	48	19,8	8,2	48	21,6	9,0
77	0,8	0,3	72	1,0	0,4	72	1,5	0,6	72	2,1	0,8	72	2,2	0,9	72	2,5	1,0
221	-	-	216	-	-	212	-	-	222	-	-	216	-	-	220	-	-

Les résultats de cette série d'expériences nous montrent que si les résultats des trois mesures sont pratiquement du même ordre que ceux obtenus dans la troisième mesure, dans le cas du platinage de la cathode, par contre, nous n'avons pas pu détecter, dans la quatrième mesure, la présence d'hydrogène en quantité appréciable par notre méthode; tandis que dans le cas du platinage de la cathode, la quatrième mesure indiquait la présence de petites quantités mesurables d'hydrogène.

A partir de ces résultats, on peut présenter deux interprétations qui expliquent les différences trouvées dans la quatrième mesure, en prenant pour base deux hypothèses.

La première hypothèse consiste à accepter que la pénétration d'hydrogène cesse de se produire dans la cathode à partir du moment où celle-ci se couvre de noir de platine. En d'autres termes, tout se passe comme si on avait interrompu le courant d'électrolyse et la quantité d'hydrogène détectée dans la quatrième mesure provient du "vidage"; c'est un résidu. La différence avec les résultats obtenus dans les expériences d'interruption du courant d'électrolyse s'expliquerait par le fait que sur la face de "polarisation", une fois platinée, l'hydrogène continue à se déposer, ce qui constituerait dans une certaine mesure un obstacle au "vidage" de la cathode par la face de polarisation; tandis que dans le cas d'interruption du courant de polarisation, l'hydrogène ne se dépose pas sur la face de "polarisation" et le "vidage" de la cathode s'effectue par les deux faces. Autrement dit : le contenu en hydrogène de la cathode est le même dans les deux cas (pour chaque J), mais dans le cas de platinage de la cathode cette quantité sort dans sa majeure partie par la face de diffusion, tandis que dans le cas d'interruption du courant d'électrolyse, cette même quantité sort par les deux faces, ce qui explique les quantités moindres détectées dans le second cas.

La seconde hypothèse consiste à accepter que malgré le platinage de la cathode, l'hydrogène continue à pénétrer dans la cathode, quoique en quantité très réduite. Dans ce cas, l'explication des différences est évidente.

Pour pouvoir choisir entre ces deux hypothèses, il aurait fallu prolonger le temps d'électrolyse en dehors des limites pour lesquelles la méthode a été prévue, c'est-à-dire doubler pratiquement le temps d'électrolyse : chose que nous n'avons pas faite.

Les résultats expérimentaux ne nous permettent pas d'opter pour l'une ou l'autre interprétation, mais ils nous autorisent à présenter les conclusions suivantes:

1) quand on recouvre de noir de platine la face de polarisation de la cathode, la vitesse de passage de l'hydrogène à travers celle-ci s'annule pratiquement au bout d'un certain temps (légèrement supérieur à 24 heures). Ce qui indique que la pénétration d'hydrogène est pratiquement annulée par le platinage de la cathode.

2) si au lieu de platiner la face de polarisation de la cathode, nous interrompons le courant de polarisation, la vitesse de passage s'annule totalement au bout de 24 heures.

CHAPITRE VI

INTERPRÉTATION QUALITATIVE DES RÉSULTATS

Les données que nous avons obtenues à partir des expériences indiquées dans les chapitres antérieurs nous offrent une vision relativement complète du phénomène étudié. Mais, les résultats obtenus étant des aspects partiels du phénomène, nous n'avons pu en donner qu'une description partielle. Une interprétation plus cohérente peut être obtenue à partir des théories actuelles de la décharge de l'ion hydrogène sur la cathode : en effet, à la base de la pénétration par. voie électrolytique de l'hydrogène dans les cathodes, nous trouvons la décharge de l'ion hydrogène (solvaté) de la solution sur la cathode.

Parallèlement, à la considération de la cinétique de la décharge de l'ion hydrogène sur la cathode, vient s'ajouter celle que la pénétration et le passage d'une partie de l'hydrogène déposé à travers la cathode implique une diffusion de l'hydrogène dans le sein du métal de la cathode, qui peut dans un certain sens et dans une première approximation être interprétée grâce aux lois de la diffusion. Mais la considération de cet aspect du phénomène nous renvoie à un aspect de la décharge du ion hydrogène sur les cathodes qui se trouve en étroite relation avec la cynétique des processus électrochimiques : le phénomène de la surtension.

Ainsi, nous allons considérer les résultats obtenus à partir de trois points de vue différents ; ce qui nous permet trois approches différentes du phénomène.

a) Cinétique de la décharge de l'ion hydrogène sur la cathode.

La réaction globale du phénomène de décharge de l'ion hydrogène sur la cathode est la suivante :

$$2\,B\,H^{+} + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,B + H_2 \text{ gaz}$$

mais la réaction globale peut se dédoubler en réactions partielles qui rendent compte de différents mécanismes correspondants aux étapes parcourues par l'hydrogène depuis le ion hydrogène solvaté jusqu'à la molécule gazeuse.

Les mécanismes possibles à partir des solutions acides, comme c'est notre cas, sont les suivants :

1) réaction de décharge et de désolvatation de l'ion hydrogène solvaté BH^+ sur la cathode M :

$$BH^+ + e^- \longrightarrow B + MH \qquad (I)$$

2) réaction de formation de molécules d'hydrogène adsorbées MH_2 à partir des atomes adsorbés MH.

$$MH + MH \longrightarrow MH_2 \qquad (II)$$

3) réaction entre un ion solvaté BH^+, un atome adsorbé MH et un électron pour donner une molécule adsorbée MH_2 . Cette réaction est possible mais sa probabilité est faible à densité de courant peu élevée, comme c'est notre cas, et nous l'indiquons ici pour mémoire.

$$BH^+ + e^- + MH \longrightarrow MH_2 + B \qquad (III)$$

4) formation de bulles d'hydrogène à partir des molécules adsorbées : réaction de désorption.

$$n\,MH_2 \longrightarrow M + n\,H_2 \text{ gaz} \qquad (IV)$$

A ces quatre réactions, et en tenant compte de la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes, nous devons ajouter une cinquième réaction qui tienne compte de ce phénomène.

$$MH \longrightarrow H \text{ diff} \qquad (V)$$

(où H diff. représente l'hydrogène qui pénètre dans la cathode).

En fait, à partir de la réaction (I), l'hydrogène déposé MH peut ou bien arriver à former des molécules gazeuses par les réactions (II), (III) et (IV), ou bien pénétrer et diffuser dans le sein du métal de la cathode.

La vitesse de la réaction globale sera celle de la réaction partielle la plus lente. Dans le cas que nous avons étudié, (cathode de platine), la vitesse de la réaction partielle qui détermine la vitesse du processus global semble être la vitesse correspondant à la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène en molécules (58), c'est-à-dire que c'est la vitesse de la réaction (II) qui détermine la vitesse de la réaction globale.

Dans une première approximation, la vitesse de la réaction partielle (I), v_4 est égale à l'intensité du courant d'électrolyse appliqué, étant donné que la réaction (III) a une très faible probabilité de se produire aux densités de courant que nous avons employées,

D'autre part, nous pouvons considérer la vitesse de la réaction (V) v_5 dans une première approximation égale à la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode. (nous verrons postérieurement que v n'est pas exactement égal à la vitesse de passage, mais qu'il existe une proportionnalité).

Nous avons vu dans le chapitre IV que la présence de l'arsenic sur la cathode, inhibiteur de la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène, avait pour effet d'augmenter la pénétration de l'hydrogène dans la cathode, et par conséquent, d'augmenter la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode. Ainsi, l'inhibition de la réaction (II) produit une augmentation de la vitesse de la réaction (V). Dans le chapitre V, nous avons décrit l'effet produit en platinant la face de polarisation de la cathode sur la pénétration de l'hydrogène dans celle-ci, et nous avons vu que le platinage de la cathode entraînait l'annulation pratique de la vitesse de passage. Lorsqu'on platine la surface de la cathode, il se forme une couche de platine finement divisé (noir de platine), et c'est précisément ce platine divisé qui favorise la réaction (II). Nous voyons à partir de ces deux séries d'expériences que toute altération de la vitesse v_2 produit une altération de sens contraire de v_5. Tout se passe comme si tout obstacle à la réaction (II) provoquait une accélération de la réaction (V) et inversement.

Nous avons indiqué qu'il y a deux possibilités à partir de la réaction (I), ou bien arriver à des molécules gazeuses, ou bien pénétrer dans le sein de la cathode. Ces deux possibilités coexistent et se trouvent en relation, comme le prouvent les expériences de pla-

tinage et d'addition de l'inhibiteur de la réaction (II). En fait, nous maintenons constante l'intensité du courant d'électrolyse, c'est-à-dire v_1 ; tout obstacle qui produira une diminution de v_2 (cas de l'arsenic), conduit à une accumulation d'hydrogène sur la cathode, accumulation qui va produire deux effets : d'abord, favoriser la pénétration de l'hydrogène dans le métal, c'est-à-dire, augmentation de v_5 , et d'autre part, cette accumulation doit conduire à un rétablissement de la vitesse v_2 à une valeur égale approximativement à v_1 . Nous avons vu dans le chapitre III que le rapport entre la quantité qui pénètre dans la cathode et celle qui se dépose est de 10^{-6}, c'est-à-dire que la vitesse v_5 est extraordinairement faible par rapport à v_1 ; même dans le cas d'une augmentation de v_5 comme lorsqu'on ajoute l'inhibiteur As, elle ne peut pas compenser la diminution de v_2 dûe à l'inhibiteur. Donc, l'hydrogène qui continue à s'accumuler sur la cathode, étant donné que v_1 est constante, conduit nécessairement à une augmentation de v_2 , jusqu'à atteindre une valeur pratiquement égale à v_1 .

Dans le cas du platinage de la cathode, nous favorisons la réaction (II). Donc, celle-ci n'offre pas d'obstacle au développement de la réaction globale, et $v_1 = v_2$; dans ce cas, v_5 est pratiquement nul. Nous voyons ainsi que la pénétration de l'hydrogène dans la cathode de platine se trouve intimement liée au mécanisme de décharge de l'ion hydrogène sur la cathode.

Dans le chapitre III, nous avons vu que la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode croît avec la densité de courant d'une façon non linéaire, ce qui semble indiquer, au vu des considérations déjà faites, que l'augmentation de v_1 est suivie d'une augmentation de v_2 , la réaction (II) contrôlant le processus total, de telle façon que pour établir $v_1 = v_2$ il faut une certaine accumulation d'hydrogène sur la cathode, qui se reflète par une augmentation de v_5 . La croissance non linéaire de la vitesse de passage et, en conséquence de v_5 , peut être dûe au type de variation de v_2 par rapport à v_1 . (Nous pouvons supposer qu'à mesure qu'augmente la densité de courant, la réaction (III) devient plus probable ce qui fait que la vitesse de la réaction globale n'est pas seulement contrôlée par v_2 , mais aussi par v_3 , ce qui expliquerait la forme de la courbe, vitesse de passage - densité de courant (III_4).

La variation de la vitesse de passage avec le temps décrite dans le chapitre III et qui est dûe, comme nous l'avons indiqué à un vieillissement possible de la cathode, c'est-à-dire à l'apparition de rugosités à la surface de la cathode, s'expliquerait du point de vue de la cinétique des réactions, en considérant que ces rugosités, tout comme dans le cas du platinage mais à un degré moindre, favorisent la réaction (II).

b) Diffusion de l'hydrogène à travers la cathode.

Nous avons vu qu'il existe une pénétration et une diffusion de l'hydrogène à travers la cathode. Les vitesses de passage trouvées nous obligent à admettre l'existence d'un gradient de concentration, condition nécessaire pour que la diffusion se produise. On suppose en général que la vitesse de transport j à travers un plan de référence est proportionnelle au gradient de concentration $\partial c / \partial x$, ce qui nous donne la loi de FICK :

$$j = - D \frac{\partial c}{\partial x}$$

La constante de proportionnalité est appelée "coefficient de diffusion" D. Selon cette équation, l'état d'équilibre est atteint, c'est-à-dire le mouvement de diffusion se termine, lorsque les gradients de concentration deviennent nuls. Mais ceci n'est pas la condition d'équilibre la plus générale. La définition la plus habituelle est qu'un système est en équilibre lorsque le "potentiel chimique" a partout une valeur constante, c'est-à-dire lorsque le gradient du "potentiel chimique" est devenu nul, ce qui ne veut pas dire nécessairement que les gradients de concentration soient également devenus nuls.

Nous pouvons supposer que la vitesse de transport varie plutôt en fonction du gradient du potentiel chimique $\partial \mu / \partial x$, et nous pouvons écrire une expression plus correcte du point de vue thermodynamique :

$$j = - L \frac{\partial \mu}{\partial x}$$

$\frac{\partial \mu}{\partial x}$ étant le gradient d'un potentiel a la nature d'une "force thermodynamique", et L est le produit d'une mobilité atomique moyenne et de la concentration atomique (59).

A partir de ces considérations, nous pouvons aborder le problème de la pénétration de l'hydrogène en tenant compte du fait que la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode peut être assimilée, dans une première approximation à la vitesse de transport. Ainsi nous pouvons dire que chaque fois qu'il y a une variation de la vitesse de passage, il y a une variation du gradient, soit de concentration, soit de potentiel chimique, pour une épaisseur de cathode donnée.

Du point de vue de la diffusion, l'interprétation de la variation de la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode, en fonction de l'épaisseur de celle-ci, pour une densité de courant d'électrolyse donnée, est évidente.

Pour une même épaisseur de la cathode, la variation de la vitesse de passage de l'hydrogène à travers celle-ci implique une variation de la concentration de l'hydrogène au sein de la cathode et à proximité immédiate de la face de polarisation.

Ainsi, pour une épaisseur donnée de la cathode, nous avons vu dans le chapitre III que la vitesse de passage de l'hydrogène est une fonction croissante de la densité du courant d'électrolyse appliquée, ce qui signifie qu'à chaque J appliquée, correspont un gradient de concentration ou de potentiel chimique de l'hydrogène au sein de la cathode, c'est-à-dire qu'à chaque J appliquée doit correspondre un potentiel chimique de l'hydrogène au sein de la cathode à proximité immédiate de la face de polarisation. Il en est ainsi, à condition que l'état de la surface de la cathode soit toujours le même : nous avons vu en effet au chapitre V que si la surface de la cathode devient rugueuse la vitesse de passage tend à s'annuler, ce qui signifie que le gradient de concentration ou de potentiel chimique de l'hydrogène dans le sein de la cathode tend à s'annuler ; ce qui se traduit dans nos conditions expérimentales par une diminution rapide du potentiel chimique ou de la concentration de l'hydrogène au sein de la cathode à proximité immédiate de la face de polarisation de celle-ci.

Nous pouvons donc déduire que la concentration ou le potentiel chimique de l'hydrogène contenu dans la cathode est une fonction de la densité du courant d'électrolyse et de l'état de surface de la cathode.

Dans le chapitre IV, nous avons vu que le dépôt d'arsenic sur la face de polarisation de la cathode produisait une augmentation de la vitesse de passage de l'hydrogène à travers la cathode, (pour une épaisseur de cathode donnée et à une densité du courant d'électrolyse donnée) ; ce qui implique une augmentation de la concentration ou du potentiel chimique de l'hydrogène contenu au sein de la cathode, à proximité immédiate de la face de polarisation.

Les considérations qui précèdent indiquent l'existence d'une relation entre d'une part la densité de courant d'électrolyse appliquée, l'état de la surface, et l'action des inhibiteurs cathalytiques de la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène, et d'autre part la concentration ou le potentiel chimique de l'hydrogène contenu au sein de la cathode.

En tenant compte de ce qui a été dit dans le paragraphe a) il est évident que nous pouvons expliquer la variation de la concentration ou du potentiel chimique de l'hydrogène au

sein de la cathode à partir des mécanismes de décharge de l'ion hydrogène sur les cathodes de platine.

c) La pénétration de l'hydrogène dans les cathodes de platine et la surtension d'hydrogène.

Une cathode de platine sur laquelle se dépose l'hydrogène pendant l'électrolyse devrait se comporter comme une électrode d'hydrogène. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi. Si l'on compare le potentiel d'une cathode de platine sur laquelle se décharge l'hydrogène à une électrode d'hydrogène (platine), on peut observer une différence de potentiel (une fois éliminée la polarisation de concentration et la différence de potentiel ohmique).

Cette différence de potentiel mesurée est appelée surtension. La surtension est liée à la densité de courant d'électrolyse J par l'équation de TAFEL (60) :

$$\eta = a - b \lg J$$

dans laquelle a et b sont des constantes et η est la surtension.

Le phénomène de surtension est général dans tous les dépôts des ions sur des électrodes. C'est pourquoi certains auteurs (61) considèrent l'équation de TAFEL comme l'équivalent en cinétique des électrodes de l'équation d'ARRHENIUS en cinétique chimique.

Les diverses théories sur la surtension essaient d'expliquer le phénomène à partir de la cinétique de la décharge des ions sur les électrodes. Il est admis généralement que la surtension est dûe à l'existence, dans le processus de la décharge, d'une réaction partielle plus lente que les autres, qui requiert le franchissement d'une barrière de potentiel très élevée ; l'excès de potentiel qui représente la surtension servirait à vaincre cet obstacle. Le problème de la surtension est abordé à partir de la théorie des "vitesses absolues" des réactions. Dans le cas du platine, on admet que la réaction partielle la plus lente, et donc celle qui est responsable de l'apparition de la surtension, est la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène : réaction partielle qui, nous l'avons vu, joue un rôle important dans la pénétration de l'hydrogène dans la cathode de platine.

D'autre part, tous les facteurs qui favorisent la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes, surfaces lisses, inhibiteurs de la réaction (II) par exemple, élèvent la valeur de la surtension de dépôt de l'hydrogène sur les cathodes, tandis que les facteurs qui diminuent la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes, diminuent aussi la valeur de la surtension. Ce qui semble indiquer un certain parallélisme entre les deux phénomènes ; parallélisme qu'à partir d'autres considérations, nous avons signalé ailleurs en indiquant la possibilité de lier la surtension de dépôt de l'hydrogène sur les cathodes au potentiel chimique de l'hydrogène déposé sur celles-ci (62).

Une série de faits observés au sujet de la surtension semble confirmer le parallélisme entre pénétration de l'hydrogène dans les cathodes et la surtension. C'est ainsi que l'on a remarqué que depuis le moment où les ions hydrogène commencent à se déposer jusqu'à la formation de la première bulle, s'écoule un certain temps, et que ce "retard" de l'apparition des bulles diminue si la surface de la cathode est rugueuse (63). D'autre part, des mesures de la surtension indiquent qu'il se produit une surtension relativement élevée au début du dépôt (64) (65) (66). BOWDEN et RIDEAL (67) indiquent que le potentiel sur une électrode où se dépose l'hydrogène varie linéairement au début de l'électrolyse en fonction du nombre de coulombs qui traversent la cellule. Sur des surfaces lisses, 6×10^{-7} coulombs par cm^2 suffisent pour donner naissance à une variation de 100 mV, tandis que pour une surface rugueuse, il faut une quantité supérieure de coulombs pour atteindre un potentiel de 100 mV.

A partir de ces données, nous pourrions expliquer la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes en nous appuyant sur le parallélisme pénétration - surtension, et cette explication nous ramènerait à l'interprétation cinétique exposée dans le paragraphe a).

Ainsi nous voyons que la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes semble être un phénomène intimement lié au mécanisme de la décharge. Quel que soit le point de départ de l'étude, nous sommes ramenés à la cinétique des réactions sur les électrodes.

CONCLUSIONS

Dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé, grâce au dispositif que nous avons mis au point et à la sensibilité de la méthode de détection de l'hydrogène ayant traversé les cathodes de platine, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1 — la pénétration est extrêmement réduite ;

2 — le passage de l'hydrogène à travers la cathode diminue à mesure qu'augmente l'épaisseur de celle-ci, et que la variation n'est pas linéaire ;

3 — la pénétration de l'hydrogène dans la cathode est une fonction de la densité de courant de polarisation ; la pénétration augmente d'une façon non linéaire avec l'augmentation de la d.d.c. appliquée ;

4 — la pénétration varie avec la durée de l'électrolyse. La pénétration initiale est relativement élevée mais diminue jusqu'à une valeur qui reste pratiquement invariable, un temps d'autant plus bref que la d.d.c. est plus élevée, et diminue ensuite.

5 — la présence d'arsenic dans le compartiment cathodique augmente la pénétration ; cet inhibiteur de la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène jouant en fait un rôle de "promoteur" de la pénétration ;

6 — l'état de la surface joue un rôle très important dans le processus de l'occlusion cathodique ; en particulier, nous avons montré que le platinage de la cathode annule pratiquement la pénétration.

Enfin, nous avons pu interpréter l'ensemble de ces résultats à partir des théories récentes de la décharge de l'ion hydrogène sur la cathode. Ainsi, la pénétration de l'hydrogène dans le platine nous semble étroitement lié au mécanisme de sa décharge, et une relation semble exister entre la pénétration de l'hydrogène dans la cathode et la surtension de dépôt de l'hydrogène sur la même cathode.

BIBLIOGRAPHIE

(1) CHAUDRON — Chimie et Industrie 35, 92, 1944

(2) SMITH 6— Hydrogen in Metals. Chicago 1958

(3) HUTTIG — Z angew Chem 38, 67, 1926

(4) KELEMEN — cité par SMIALOWSKI (37)

(5) BICHOWSKY et BONHOEFFER — J. Am. Soc. 5O, 1315, 1928

(6) LAFFITTE et BRUNET — Les gaz inertes, l'hydrogène, les hallogènes Paris 1955

(7) SIEVERTS, KRUMBHAAR et JURISCH — Z physik Chem 77, 591, 1911

(8) LATIMER — Oxidation Potentials N.Y. 1952

(9) PAULING — Nature of the Chemical Bond N.Y. 1948

(10)(11) SANDERSON — Chemical Periodicity — N.Y. 1960

(12) FAST — Philips Techn. Rev. 16, 341, 1955

(13) CHAUDRON, PORTEVIN et MOREAU — Comp rend 207, 235, 1938

(14) GRAHAM — Phil. Mag 32, 503, 1866

(15) BERTHELOT — COMP. Rend. 94, 1377, 1882

(16) BERTHELOT — Bull. Soc. Chim. 39, 107, 1883
Ann. Chim. Phys 30, 519, 1883

(17) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST — Comp. Rend. 59, 977, 1864

(18) SIEVERTS et Jurisch — Ber. Deutsch. Chem. Ges 45, 221, 1912

(19) SIEVERTS — Z. Metallkunde 21, 37, 1929

(2O) LOMBARD — Thèse Paris 1928

(21) CROVA — Les Mondes 5, 210, 1864

(22) FERGUSON et DUBERNELL — Trans. Electrochem Soc. 64, 221, 1933

(23) BODENSTEIN — Z. Elektrochem. 28, 517, 1922

(24) KOLHER — Z. Physik Chem 135, 369, 1928

(25) HARDING et SMITH — J. Am. Chem. Soc. 40, 1508, 1918

(26) HEAT — Britis J. of App. Physics 3, 13, 1952

(27) SCHULDINER et HOARE — U.S. Naval Research Lab. 1959

(28) voir (27)

(29) IVES et JANZ — Reference Electrodes N.Y. 1961

(30) EGGERT — Z. Elektrochem 21, 349; 1915

(31) DARMOIS — Elektrochem 59, 659, 1955

(32) CHARLOT — Les Méthodes de la Chimie Analytique Paris 1961

(33) CRITICAL TABLES — V·6

(34) AZZAM, BOCKRIS, CONWAY, et ROSENBERG — Trans Faraday Soc. 46, 918, 1950

(35) voir ref. (2)

(36) SALAUZE — Traite de Galvanoplastie Paris 1956
(37) INNES — In Catalysis de Emmett N.Y. 1961
(38) SMIALOWSKI — Hydrogen in Steel N.Y. Paris. Varsovie 1962
(39) BONNEMAY — An. r. Soc. Esp. Fis. Quim. 50, 651, 1954
(40) ALEXEEV et POLOUKAROU — Z. Elektrochem 32, 248, 1926
(41) BAUKLOH et ZIMMERMANN — Arch. Eisenhüttenw 9, 459, 1963
(42) SMIALOWSKI et SZKLARSKA-SMIALOWSKA — Bull. Acad. Pol. Sci. CL 3, 2, 73, 1954
(43) LEBOUCHER — Thèse Paris 1963
(44) SMIALOWSKI et SZKLARSKA-SMIALOWSKA — Roczn Chem 29, 85, 1955
(45) voir ref (27)
(46) SMIALOWSKI — Bull. Acad. Pol. Sci. CL 3, 4, 43, 1956
PALCZEWSK — Bull. Acad. Pol. Sci. CL 3, 4, 37, 1956
(47) PoTTER — Electrochemistry London 1961
(48) voir ref (32)
(49) voir ref (10)
(50) CURTMAN — Chemical Analysis N.Y. 1938
(51) POURBAIX — Atlas d'Equilibres Electrochimiques Paris 1963
(52) CHARLOT — Les Reactions Electrochimiques Paris 1959
(53) SMITHELLS et RANSLEY — Proc. Roy. Soc. A. 150, 172, 1938
(54) GUNTHERSCHULZE et WINTER — Z. Physik 112, 648, 1939
(55) BETZ — Z. Physik 117, 100, 1941
(56) DUFLOT — Thèse Paris 1952
(57) DARMOIS — Colloques CNRS N° 73
(58) BOCKRIS — Modern Aspects of Electrochemistry London 1954
(59) LE CLAIRE — in LA Diffusion dans les Métaux de Fast. Paris 1957
(60) TAFEL — Z Physik Chem 50, 641, 1905
(61) BOCKRIS — Electrical Phenomenas at interpaces de BUTLER. London 1951
(62) LOPEZ-CAMPILLO — Comp. Rend 246, 1420, 1958
(63) ONODA — Z Anorg Chem. 162, 57, et 93, 1927
(64) MULLER et WEBER — Z Elektrochem 9, 958, 1903
(65) NEWBERRY — J. Chem Soc. 109, 1052, 1916
(66) HARKINS et ADAMS — J. Physical Chem. 29, 205, 1925
(67) BOWDEN et RIDEAL — Proc. Roy. Soc . 120A. 59, 1928
(68) ROBINSON et STOKES — Electrolyte solutions London 1959

TABLE DES MATIERES

Pages

Introduction 1

CHAPITRE I — Généralités 3

CHAPITRE II — Techniques opératoires 9

CHAPITRE III — Influence de l'épaisseur, de la densité de courant et du temps sur la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes de platine 15

CHAPITRE IV — Influence des inhibiteurs de la réaction de recombinaison des atomes d'hydrogène sur la pénétration de l'hydrogène dans les cathodes de platine 25

CHAPITRE V — Influence de l'état de la surface de la cathode sur la pénétration de l'hydrogène dans celle-ci. 39

CHAPITRE VI — Interprétation qualitative des résultats 43

CONCLUSIONS 49

BIBLIOGRAPHIE 51

Composé et achevé d'imprimer
aux PRESSES DU MARAIS
5, rue Aubriot — Paris IV°

Dépôt légal : 2° trimestre 1965